

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

**BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF**

NEUE FOLGE

UNTER MITWIRKUNG VON

H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris,
A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAEISSON-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Inns-
bruck, L. EBERT-Wien, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-Karls-
ruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo, K. HAUFFE-
Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan), E. JENCKEL-
Aachen, G. JOOS-München, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen, O. KRATKY-
Graz, H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANG-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-Brooklyn,
N. Y., H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, W. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-
Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn., L. PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-
Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidelberg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln,
G. V. SCHULZ-Mainz, F. E. SIMON-Oxford, I. N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Braunschweig,
H. S. TAYLOR-Princeton, N. J., E. J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Cambridge, Mass.

**HERAUSGEGEBEN VON
K. F. BONHOEFFER, TH. FÖRSTER,
W. JOST, G.-M. SCHWAB**

BAND 8 - 9
MIT 114 ABBILDUNGEN IM TEXT



FRANKFURT AM MAIN 1956

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 8

Heft 1 und 2

Ausgegeben im Juli 1956

<i>Georg-Maria Schwab und Stefan Krawczynski</i> , Der kinetische Salzeffekt bei hohen Ionenstärken. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 3. 56.)	1
<i>Rayburn Whorton und Edward S. Amis</i> , The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. IV. Tetraethylammonium Picrate in the Methanol-Ethanol System. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 29. 2. 56.)	9
<i>V. Zanker</i> , Die Tieftemperaturabsorption des Phosphoreszenzzustandes beim Acridinorangelkation und ihre Abhängigkeit von der Konzentration. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. 3. 56.)	20
<i>Erich Lutze</i> , Beiträge zur anomalen paramagnetischen Resonanzdispersion und -absorption in Kristallpulvern. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 20. 2. 56.)	32
<i>Johannes Dörr und Fritz Wiloth</i> , Über den Mechanismus und die Kinetik der ϵ -Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 8. Mitteilung. Mathematische Behandlung eines kinetischen Primäransatzes zum Mechanismus der ϵ -Caprolactam-Polymerisation. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 3. 56.)	67
<i>E. U. Franck</i> , Hochverdichteter Wasserdampf I. Elektrolytische Leitfähigkeit in KCl - H_2O -Lösungen bis $750^\circ C$. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 3. 56.)	92
<i>E. U. Franck</i> , Hochverdichteter Wasserdampf II. Ionendissoziation von KCl in H_2O bis $750^\circ C$. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 3. 56.)	107
<i>E. Abel</i> , Über Mechanismus und Kinetik der Reduktion von Permanganat durch Ameisensäure zu MnO_2 . Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. 3. 56.)	127

Buchbesprechung

<i>K. Jasmund</i> , Die silikatischen Tonminerale	136
---	-----

Heft 3 und 4

Ausgegeben im August 1956

<i>Heinz Gerischer</i> , Über den Zusammenhang zwischen dem Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung und der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 21. 3. 56.)	137
<i>H. Röck und G. Schneider</i> , Messungen zum Problem des Grenzverlaufes der Aktivitätskoeffizienten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 3. 56.)	154
<i>Manfred Kaminsky</i> , Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wässriger Lösungen starker Elektrolyte. II. Mitteilung: $NaCl$ -, Li_2SO_4 -, $FeCl_2$ und $CeCl_3$ -Lösungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. 3. 56.)	173
<i>E. U. Franck</i> , Hochverdichteter Wasserdampf III. Ionendissoziation von HCl , KOH und H_2O in überkritischem Wasser. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 3. 56.)	192
<i>Stuart A. Rice und Frank E. Harris</i> , Polyelectrolyte Gels and Ion Exchange Reactions. (Eingegangen am 19. 3. 56.)	207
<i>Peter Schwankl</i> , Ist eine Verstärkung des latenten Bildes im Bereich geringer Schwärzungen möglich? Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 3. 56.)	240

<i>Peter Schwankl</i> , Versuch einer neuen Auswertung der experimentellen Ergebnisse der Untersuchung von V. OBERGUGGENBERGER über Hg-Hypersensibilisierung und Feuchtigkeit der Emulsion. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 3. 56.)	249
<i>E. U. Franck</i> und <i>W. Spalthoff</i> , Die kritischen Daten des Fluorwasserstoffes. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 26. 6. 56.)	255
<i>Heinz Gerischer</i> und <i>Mario Käppel</i> , Zum Mechanismus der Chromabscheidung durch elektrolytische Reduktion von Chromsäure. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 4. 7. 56.)	258

Buchbesprechungen

<i>W. G. Frankenburg</i> , <i>V. I. Komarewsky</i> und <i>E. K. Rideal</i> , <i>Advances in Catalysis and Related Subjects Bd. VII</i>	263
<i>R. Meredith</i> , <i>The Mechanical Properties of Textile Fibres</i>	264

Heft 5 und 6

Ausgegeben im September 1956

<i>Dietrich Woermann</i> , Untersuchungen an einem für Kalium-Ionen selektiven Kationenaustauscher. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 2. 56.)	265
<i>G. V. Schulz</i> , Über die Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen in Lösung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. 3. 56.)	284
<i>G. V. Schulz</i> , Über die Polymerisationskinetik in hochkonzentrierten Systemen (Zur Kinetik des TROMMSDORFF-Effektes an Methylmethacrylat). Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 28. 3. 56.)	290
<i>Ernst Kordes</i> , Die Dispersion der Lichtbrechung. I. Mitteilung. Über eine eingliedrige Form der Dispersionsgleichung für den sichtbaren und ultravioletten Wellenbereich. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. 4. 56.)	318
<i>Carl Wagner</i> , The Thermodynamic Evaluation of Alloy-Slag Equilibria. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. 4. 56.)	342
<i>A. Knappwost</i> , Untersuchungen zur quantenmechanischen und klassischen Deutung des anomalen Diamagnetismus des Graphits. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 6. 4. 56.)	352
<i>Hans Ludwig Schläfer</i> , Über die BV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π -Elektronensystemen als Liganden, I. Komplexe mit α, α' -Dipyridyl und <i>o</i> -Phenanthrolin. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 6. 4. 56.)	373
<i>V. Freise</i> und <i>F. Sauer</i> , Zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System Kupfer-Nickel. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 19. 7. 56.)	387
<i>K. F. Bonhoeffer</i> und <i>K. E. Heusler</i> , Abhängigkeit der anodischen Eisenauflösung von der Säurekonzentration. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 1. 8. 56.)	390

Buchbesprechungen

<i>Charles D. Hodgman</i> , <i>Handbook of Chemistry and Physics</i>	394
<i>E. A. Guggenheim</i> , <i>Boltzmann's Distribution Law</i>	395
<i>Berichtigung zu S. 241</i>	395
<i>Autorenregister von Band 8</i>	395

Der kinetische Salzeffekt bei hohen Ionenstärken

Von

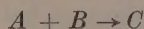
GEORG-MARIA SCHWAB und STEFAN KRAWCZYNSKI

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. 3. 56)

Es wird der positive Salzeffekt des NaCl auf die Reaktion zwischen Persulfat und Jodid bis zu 4 m NaCl -Lösungen gemessen und aus dem kinetischen Aktivitätsfaktor und den Aktivitätskoeffizienten der Ausgangsstoffe der mittlere Aktivitätskoeffizient des kritischen Komplexes berechnet. Er erreicht ein Minimum bei $\sqrt{J} = 2,5$. Anwendung der 2. Näherung nach DEBYE und HÜCKEL ergibt für den Komplex einen um 1,5 ÅE größeren Ionen-Durchmesser als für Persulfat.

Bekanntlich läßt sich nach BRÖNSTED die Geschwindigkeit einer Ionenreaktion



wiedergeben durch

$$\frac{d[C]}{dt} = k_0 \frac{f_A f_B}{f_{AB}} [A] [B], \quad (1)$$

wo die eckigen Klammern Konzentrationen und die f die Aktivitätskoeffizienten der Partner A und B und des kritischen Komplexes AB im jeweiligen Medium bedeuten¹. Bei Reaktionen mit gleichnamig geladenen Partnern bedeutet dies einen positiven Salzeffekt, denn f_{AB} fällt mit steigender Ionenstärke wegen der höheren Ladung des Komplexes rascher als f_A und f_B , oder, anschaulich ausgedrückt, die interionischen Abstoßungskräfte werden durch die Abschirmung geschwächt und die Konzentration des Komplexes AB dadurch erhöht (bei ungleichmäßig geladenen Partnern, über die wir in einer späteren Abhandlung berichten wollen, ergibt sich ebenso ein negativer Salzeffekt,

¹ J. N. BRÖNSTED, Z. physik. Chem. **102** (1922) 169. J. N. BRÖNSTED, Chem. Reviews **5** (1928) 231.

wenigstens bei geringen Ionenstärken). Es hat sich zeigen lassen², daß die hier einzusetzenden f -Werte nach der I. Näherung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie richtig vorausberechnet werden können, wenn die gesamte Ionenstärke der Lösung die Gültigkeitsgrenzen dieser Theorie nicht überschreitet. Für eine Ausdehnung der berechneten kinetischen Aktivitätsfaktoren

$$F = \frac{f_A f_B}{f_{AB}}$$

auf hohe Konzentrationen bzw. Ionenstärken fehlten jedoch bisher die Voraussetzungen. Der von WICKE und EIGEN³ neuerdings unternommene Vorstoß, die Aktivitätskoeffizienten in diesem Gebiet durch Einführung einer Platzstatistik in der Ionenwolke rationell darzustellen, hat uns jedoch ermutigt, den kinetischen Aktivitätsfaktor im Gebiet hoher Ionenstärken zu untersuchen. Allerdings haben wir dann schließlich doch die Theorie der genannten Autoren nicht explizit anwenden können, weil sie für das hier interessierende Gebiet mehrfach normaler Salzlösungen noch nicht als abgeschlossen bezeichnet werden kann. Zwar gelingt es leicht, sie auf Elektrolytgemische zu erweitern, aber auch dann wird in ihr der Wiederanstieg der f -Werte bei höchsten Konzentrationen auf einen Ausdruck $1 - \frac{N_i}{n_i}$ zurückgeführt, durch den sich die neue Verteilungsfunktion von der DEBYE-HÜCKELschen unterscheidet und der ein Maß für die noch freien Ionenplätze in der Raumeinheit darstellt. Für leicht lösliche Salze würde dieser Ausdruck jedoch bereits bei erreichbaren Konzentrationen zu Null werden, wenn man das Hydratationsvolumen konstant halten will. Überdies zeigen die Aktivitätskoeffizienten sonst ähnlicher Elektrolyte, denen man im Gebiet kleiner Ionenkonzentrationen nach WICKE und EIGEN denselben Hydratationsradius zuschreiben müßte, bei hohen Konzentrationen ein durchaus individuelles Verhalten. Diese Umstände veranlaßten ja WICKE und EIGEN zu der Annahme einer unvollständigen Dissoziation und veranlaßten andererseits HÜCKEL und seine Mitarbeiter⁴ dazu, lieber die Einführung einer variablen Dielektrizitäts-Konstante vorzuschlagen. Wir haben uns daher darauf beschränken müssen, den

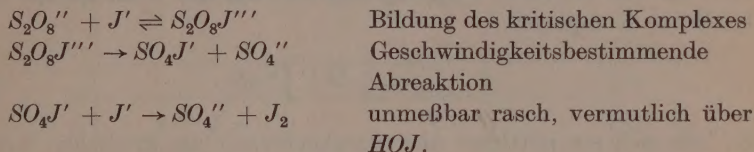
² C. V. KING und M. B. JACOBS, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 1704.

³ E. WICKE und M. EIGEN, Naturwissenschaften **38** (1951) 453, **39** (1952) 108, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 354, **56** (1952) 551, 836, **57** (1953) 319, Z. Naturforsch. **8a** (1953) 161.

⁴ E. HÜCKEL und G. KRAFT, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 135.

Wiederanstieg der Aktivitätskoeffizienten, der übrigens den kritischen Komplex in unserem Falle gerade noch nicht erfaßt, hinzunehmen und im übrigen die erhaltenen Aktivitätskoeffizienten des kritischen Komplexes nur nach der DEBYE-HÜCKELschen II. Näherung zu behandeln.

Das von uns behandelte Beispiel ist das von KING und JACOBS²:



Wir veränderten die Ionenstärke durch Zusatz von $NaCl$, berechneten sie jedoch unter Berücksichtigung der zugleich anwesenden Elektrolyte $K_2S_2O_8$ und KJ , nach $J = \sum c_i z_i^2$, wo c die Konzentration und z die Ladung der i -ten Ionen-Gattung bedeutet. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet dann:

$$\frac{dy}{dt} = k_0 \frac{f_{S_2O_8} \cdot f_{J'}}{f_{S_2O_8J'''}} [S_2O_8''] [J'] = k_0 F [S_2O_8''] [J'] = \kappa [S_2O_8''] [J'] \quad (2)$$

wo k_0 die extrapolierte Grundreaktionskonstante bei unendlicher Verdünnung, F den kinetischen Aktivitätsfaktor und κ das jeweils gemessene Produkt beider bedeutet. Das übliche Vorgehen ist nun, daß man $F = \kappa/k_0$ bestimmt und mit den theoretischen Werten der f vergleicht. In unserem Fall der hohen Ionenstärken gibt es solche theoretischen Werte aber nicht, und wenn man den Aktivitätskoeffizienten des kritischen Komplexes bestimmen will, muß man F mit den empirischen Aktivitätskoeffizienten $f_{S_2O_8''}$ und $f_{J'}$ kombinieren. Nun ist es bekannt, daß individuelle Aktivitätskoeffizienten von Einzelionen nicht empirisch bestimmt, ja nicht einmal thermodynamisch exakt definiert werden können. Man könnte nun entweder konventionelle individuelle Aktivitätskoeffizienten einführen, etwa indem man für KCl

$$f_{K^+} = f_{Cl^-} = \sqrt{f_{KCl}^2}$$

setzt, oder aber man kann versuchen, das ganze Problem auf mittlere Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten umzustellen. Wegen der Beziehungen:

$$\bar{f}_{K_2S_2O_8} = f_K^{3/2} \cdot f_{S_2O_8''}^{1/2}; \quad \bar{f}_{KJ} = f_K^{1/2} \cdot f_{J'}^{1/2};$$

$$\bar{f}_{K_2S_2O_8J} = f_K^{3/4} \cdot f_{S_2O_8J'''}^{1/4}$$

erhält man nämlich aus (2):

$$F = \frac{f_{s_2O_3}'' f_{J'}}{f_{s_2O_3} J''} = \frac{\bar{f}_{KJ}^2 \cdot \bar{f}_{K_2S_2O_3}^3}{\bar{f}_{K_2S_2O_3J}^4} \quad (3)$$

bzw. für den mittleren Aktivitätskoeffizienten des Kaliumsalzes des kritischen Komplexes:

$$\bar{f}_{K_2S_2O_3J} = \sqrt[4]{\frac{\bar{f}_{KJ}^2 \cdot \bar{f}_{K_2S_2O_3}^3}{F}} \quad (4)$$

So läßt sich ein mittlerer Aktivitätskoeffizient des kritischen Komplexes zusammen mit den ihm gegenüberstehenden Gegenionen definieren, und dieser kann hypothesenfrei mit der Messung zugänglichen mittleren Aktivitätskoeffizienten der Ausgangsstoffe und dem gemessenen kinetischen Aktivitätsfaktor verknüpft werden. Es ist also κ bei verschiedenen Ionenstärken zu messen, k_0 zu extrapolieren, daraus F zu berechnen und endlich noch die beiden \bar{f} im Zähler der Wurzel von (4) aus Tabellen zu entnehmen oder auch zu messen.

Experimentelles: a) $\bar{f}_{K_2S_2O_3}$: warm gesättigte Lösungen von Kaliumpersulfat in Wasser oder in $NaCl$ -Lösungen bekannter Konzentration wurden unter Rühren auf 25°C temperiert und ihre Konzentration titrimetrisch bestimmt. Die obere Grenze der so erreichbaren Gesamtionenstärke ist dadurch gegeben, daß die Löslichkeitskurve bei 2,5 m $NaCl$ einen Knick-Punkt aufweist, die untere Grenze durch die Eigenlöslichkeit des Persulfates bei 0,216 m. Unterhalb dieser Grenze wurden die Aktivitätskoeffizienten durch diejenigen des $Na_2S_2O_3$ ⁵ ersetzt, was einen glatten Anschluß ergab.

b) \bar{f}_{KJ} : In Gegenwart eines Überschusses von $NaCl$ wurde der Aktivitätskoeffizient von Kaliumjodid durch denjenigen des Natriumchlorids⁶ ersetzt.

c) Kinetik der Reaktion: Die auf 25°C im Thermostaten vorgewärmten Lösungen der Reaktanten in zwei $NaCl$ -Lösungen gleicher Konzentration wurden in Glaskolben von 100-/1000 ml Inhalt im Thermostaten durch Zusammengießen zur Reaktion gebracht und gut geschüttelt. In Zeitabständen von 15-/20 Minuten wurden Proben von 25 bis 50 ml abpipetiert und das freigewordene Jodid in einem mit Eiswasser gekühlten Becherglas rasch mit 0,1 ÷ 0,01 n $Na_2S_2O_3$ titriert.

⁵ R. A. ROBINSON und J. M. WILSON. J. Amer. chem. Soc. **63** (1941) 1011.

⁶ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, 5. Auflage, Dritter Ergänzungsband, Dritter Teil, S. 2153, 2139.

Auswertung: Bezeichnen wir die molare Anfangskonzentration des Persulfats mit A und des Jodids mit B , den Umsatz in Äquivalenten mit Y , so ergibt Einsetzen und Integrieren von Gleichung (2):

$$\frac{1}{2(A-B)} \ln \left[\frac{A-y}{B-2y} \cdot \frac{B}{A} \right] = \kappa t. \quad (5)$$

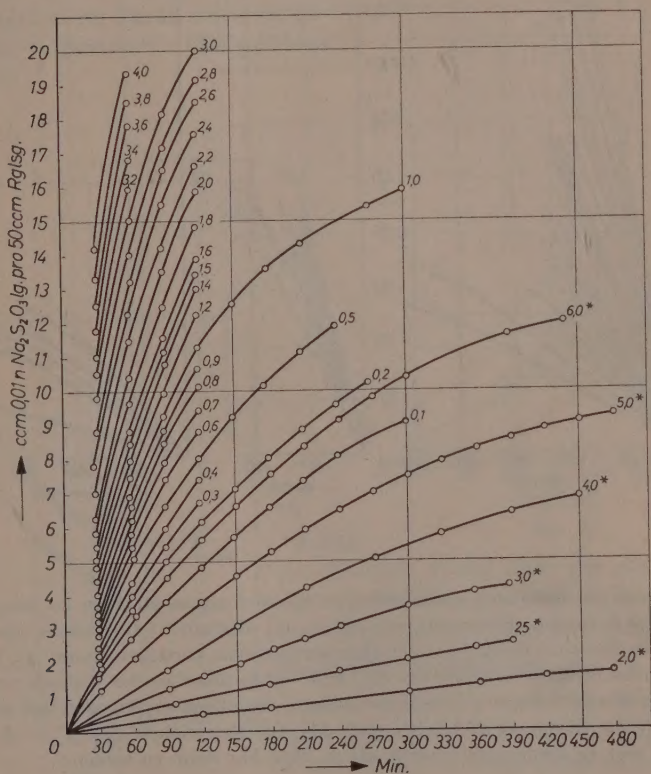


Abb. 1

In Abb. 1 sind die erhaltenen Titrationswerte in ml 0,01 n $Na_2S_2O_3$ -Lsg. je 50 cm³ Reaktionslösung als Funktion der Zeit aufgetragen für $A = B = 0,005$ m. Der Parameter der Kurven ist die Normalität des zugesetzten $NaCl$. Die Parameter mit Stern bedeuten zusatzfreie Versuche von äquivalenten Anfangskonzentrationen des angegebenen

Wertes in 10^{-3} Mol/Liter. In Abb. 2a–c ist dann mit denselben Parametern $\log \frac{A-y}{B-2y}$ gegen die Zeit aufgetragen, was nach (5) gerade Linien ergeben muß.

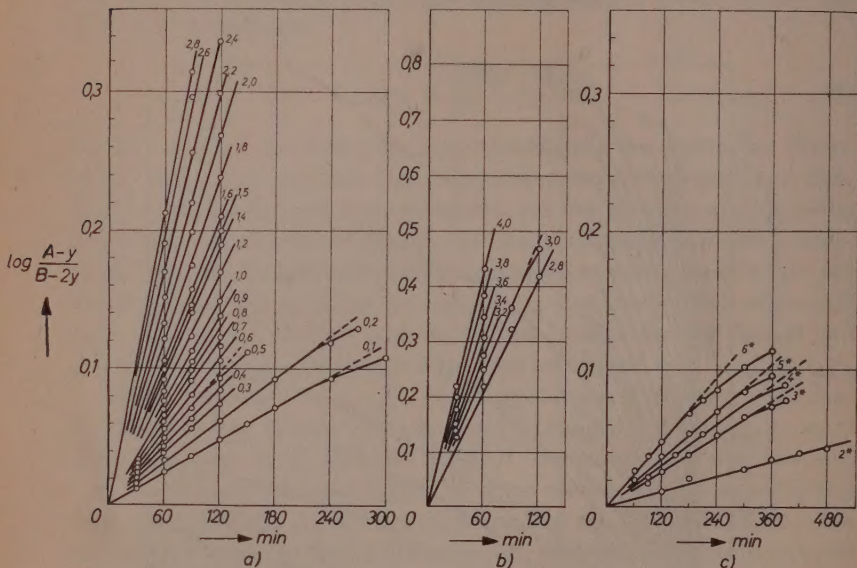


Abb. 2

Man sieht, daß nach langen Zeiten Abweichungen im Sinn zu langsamer Reaktion auftreten. Es wurde untersucht, ob dies auf hydrolytische Spaltung des Persulfats und Reaktion über Monosulfopersalz zurückzuführen ist, jedoch beträgt die Hydrolyse höchstens 5% und würde überdies die Kinetik nur hinsichtlich des Zahlenwertes der Konstanten κ beeinflussen. Dagegen ließ sich die Abweichung durch Berücksichtigung des Gleichgewichts $J_2 + J' \rightleftharpoons J_3'$ darstellen, weil J_3' langsamer reagiert als J' . Man hat dann zu setzen:

$$\frac{dy}{dt} = [k_0(A-y)(B-3y) + k_2(A-y)y] F. \quad (6)$$

Wir sehen von dieser Komplikation ab und extrapolieren aus den gradlinigen Anfangsteilen der Linien in Abb. 2 die κ -Werte, die bis herab zu $\sqrt{J} = 0,1549$ gemessen sind, unschwer auf die Ionenstärke 0 und finden so

$$k_0 = 0,1149 \text{ Min}^{-1} \text{ Mol}^{-1} \text{ Liter.}$$

In Abb. 3 ist nun $F = \frac{\alpha}{k_0}$ gegen $\sqrt{J} = \sqrt{\sum c_i z_i^2}$ aufgetragen. Es zeigt sich, daß dieser Faktor bei kleinen Ionenstärken (DEBYE-Gebiet) linear mit der Wurzel aus der Ionenstärke ansteigt, bei hohen Konzentrationen aber stärker im Sinne eines zunehmenden positiven Salzeffektes abbiegt.

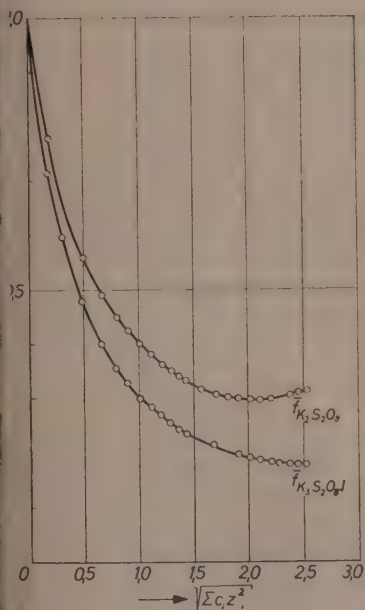


Abb. 4

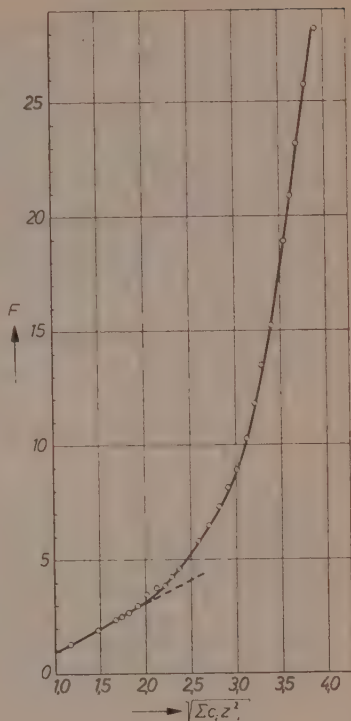


Abb. 3

In Abb. 4 sind dann die nach der oben beschriebenen Methode bestimmten Aktivitätskoeffizienten des Kaliumpersulfats als Funktion von \sqrt{J} eingetragen, die bei $\sqrt{J} = 2,1$ ein Minimum aufweisen, sowie der aus ihnen, \bar{f}_{KJ} und F berechnete mittlere Aktivitätskoeffizient des kritischen Komplexes $\bar{f}_{K_2S_2O_8J}$.

Diskussion: Während \bar{f}_{KJ} und $\bar{f}_{K_2S_2O_8}$ noch innerhalb des Meßbereichs durch ein Minimum gehen und dann wieder ansteigen, ist der Verlauf von $\bar{f}_{K_2S_2O_8J}$ derart, daß das Minimum gerade am Ende des Meßbereichs liegt, und im Endergebnis steigt F monoton an (es sei hier schon bemerkt, daß bei Reaktionen ungleichnamig geladener Partner durchaus ein Minimum auch in F auftreten kann, was eine Umkehr des

Salzeffekts bei den höchsten Konzentrationen zur Folge haben kann, worüber später berichtet wird).

Versuchen wir nun, wie eingangs geplant, den Verlauf des mittleren Aktivitätskoeffizienten des kritischen Komplexes als den eines 3—1-wertigen Elektrolyten mit Hilfe der II. Näherung nach DEBYE und HÜCKEL darzustellen, so gelingt dies innerhalb des Geltungsbereichs dieser Näherung befriedigend bei Einführung eines Ionen-Durchmessers von $a = 5 \cdot 10^{-8}$ cm. Ebenso läßt sich der mittlere Aktivitätskoeffizient des Kaliumpersulfats mit $a = 3,5 \cdot 10^{-8}$ cm wiedergeben. Dies läßt sich dahin interpretieren, daß durch den Einbau des J' nicht nur die Ladung erhöht, sondern auch der Durchmesser um $1,5 \cdot 10^{-8}$ cm gewachsen ist, was durchaus plausibel erscheint.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität

The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents

IV. Tetraethylammonium Picrate in the Methanol-Ethanol System¹

By

RAYBURN WHORTON and EDWARD S. AMIS

With 3 figures

(Received 29. 2. 56)

Summary

Measurements of the conductance of tetraethylammonium picrate in the concentration range from $1 \cdot 10^{-2}$ to $9 \cdot 10^{-5}$ equivalents per liter at temperatures of 25.00, 35.00 and 45.00°C were made in pure methanol, pure ethanol, and mixtures of the two solvents of approximately 20, 40, 60, and 80 mole per cent ethanol. The equivalent conductance at infinite dilution (Λ_0) for each of the solvents at each temperature was obtained by graphical extrapolation of the data. The dependence of the values of Λ_0 upon temperature, viscosity, and dielectric constant of the medium is discussed.

Introduction

FOSTER and AMIS^{2, 3} have studied the equivalent conductance of potassium chloride, of tetraethylammonium bromide, and of tetraethylammonium picrate in water, methanol, and water-methanol solvents. These investigators found in each of these cases a complex dependence of the equivalent conductance at infinite dilution upon the temperature, the viscosity, and the dielectric constant of the medium. The extent of the dependences of these complexities upon the non-ideality of the solvents was not known. It was felt that the use of an ideal solvent mixture of similar chemical components might reduce these complexities by reducing the effects of selective solvation. Selective solvation might

¹ We wish to thank the American Oil Company, Texas City, Texas, for the financial support which made this research possible.

² N. G. FOSTER and E. S. AMIS, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 365.

³ N. G. FOSTER and E. S. AMIS, presented for publication Z. physik. Chem. Neue Folge.

influence ion size, microscopic dielectric constant, microscopic viscosity, etc. The methanol-ethanol system was therefore chosen for this investigation.

Experimental

All weights were calibrated against National Bureau of Standards certified weights.

The temperatures of the thermostated oil baths used were 25.00, 35.00, and 45.00°C. and were constant to within $+0.01^{\circ}\text{C}$ as indicated by a BECKMANN thermometer set against a NBS certified thermometer. The experimental measurements of resistance were made on the Jones and Joseph Bridge using a frequency of 1000 cycles. The bridge was calibrated according to the method of DIKE⁴. A Dumont Model 304 H oscilloscope was used for the detection of the balance point.

The conductivity cells were of the type described by JONES and BOLLINGER⁵. These cells were treated and calibrated in the manner described by FOSTER and AMIS².

The methods of FOSTER and AMIS² were also used in the measurement of the viscosities and of the densities of the pure and mixed solvents and in the determination of the compositions of the mixed solvents to within ± 0.1 per cent by weight.

The dielectric constants of the pure methanol and pure ethanol were taken from ÅKERLÖF⁶ and the dielectric constants of the mixed solvents were calculated from the principle of the additivity of polarizations.

Tetraethylammonium picrate was prepared by the methosis of tetraethylammonium bromide and silver picrate. The tetraethylammonium bromide which was about 95 per cent pure was recrystallized four times from absolute ethanol and dried over phosphorous pentoxide in a vacuum desiccator until a constant weight was attained.

The picric acid used to prepare the silver picrate contained 0.5 per cent of 2,6-dinitrophenol. The latter substance was removed and the acid converted to pure silver picrate as described by FOSTER and AMIS³. The methods of these authors were also used in preparing and purifying the pure tetraethylammonium picrate and in testing its stability.

⁴ P. H. DIKE, *Rev. sci. Instruments* **2** (1931) 379.

⁵ G. JONES and G. M. BOLLINGER, *J. Amer. chem. Soc.* **53** (1931) 411.

⁶ G. C. ÅKERLÖF, *J. Amer. chem. Soc.* **54** (1932) 4125.

The melting point of the tetraethylammonium picrate was 258 to 260°C in agreement with that reported by KRAUS and TAYLOR⁷.

Pure methanol was prepared as described by FOSTER and AMIS². The specific conductance of the purified methanol varied between $2.0 \cdot 10^{-7}$ and $4.0 \cdot 10^{-7}$ mhos compared to $5.14 \cdot 10^{-7}$ mhos reported by FOSTER and AMIS² and $2.2 \cdot 10^{-7}$ to $3 \cdot 10^{-7}$ mhos recorded by SCHIFF and GORDON⁸.

Absolute ethanol was further purified by a method developed by SMITH⁹. The specific conductance of the ethanol varied between $0.53 \cdot 10^{-7}$ and $1.00 \cdot 10^{-7}$ mhos.

The refractive index of the pure ethanol was 1.35920 at 25.00°C which is in good agreement with the value of 1.35929 found by SMITH and BONNER¹⁰. The viscosity found was 0.01072 poise. DOLIAN and BRISCOE¹¹ report 0.0107 poise. The density of the alcohol was measured as 0.7848 g/cm.³ at 25.00°C ONSAGER reported¹² 0.78506 g./cm.³.

The mixed solvents were prepared and treated as described by FOSTER and AMIS². The preparation of the solutions of the electrolyte, the transfer of the solution to the conductivity cells, the rinsing of the cells with the solution to be measured and the measurement of the conductance of the solutions were carried out as described by these authors.

Before each run, the cell to be used was rinsed with C. P. chloroform, followed by successive rinses with C. P. acetone, and then with the solvent currently selected for use. When not in use, the cell was kept filled with conductivity solvent.

Data

The data for the equivalent conductance of tetraethylammonium picrate at various concentrations in each of the solvents at each temperature are recorded in table 1.

Plots of the equivalent conductances Λ versus the square roots of the concentrations for each solvent at each temperature were made and

⁷ C. A. KRAUS and H. C. TAYLOR, *J. Amer. chem. Soc.* **69** (1947) 1732.

⁸ H. I. SCHIFF and A. R. GORDON, *J. chem. Physics* **16** (1948) 336.

⁹ E. L. SMITH, *J. chem. Soc. [London]* **1927**, 1288.

¹⁰ T. E. SMITH and R. F. BONNER, *Analyt. Chem.* **24** (1952) 517.

¹¹ F. F. DOLIAN and H. L. BRISCOE, *J. phys. Chem.* **41** (1937) 1129.

¹² L. ONSAGER, *Physik. Z.* **27** (1926) 388; **28** (1928) 277.

Table 1. *The equivalent conductance of tetraethylammonium picrate in methanol*

Soln.	Temp. $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$		Temp. $35.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$		Temp. $45.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$	
	$C \cdot 10^4$	Λ obs	$C \cdot 10^4$	Λ obs	$C \cdot 10^4$	Λ obs
a	89.659	82.77	88.633	93.74	87.607	105.41
b	52.682	87.83	52.079	99.42	51.476	111.69
c	24.489	93.79	24.209	106.10	23.928	119.43
d	16.551	96.14	16.362	109.02	16.172	122.92
e	9.5027	99.00	9.3939	112.25	9.2851	126.39
f	8.6827	99.39	8.5833	112.65	8.4839	126.99
g	4.7910	101.61	4.7361	115.26	4.6813	129.90
h	3.0657	103.05	3.0306	116.90	2.9955	131.84
i	1.8395	104.14				

The equivalent conductance of tetraethylammonium picrate in 20.45 mole per cent methanol and 79.55 mole per cent ethanol

a	95.270	40.62	94.251	47.45	93.219	55.03
b	43.956	45.97	43.485	53.72	43.009	62.34
c	35.190	47.40	34.813	55.40	34.432	64.29
d	20.888	50.49	20.664	59.08	20.438	68.55
e	15.589	52.02	15.422	60.83	15.254	70.75
f	9.1612	54.38	9.0632	63.71	8.9640	74.04
g	7.1993	55.26	7.1222	64.78	7.0443	75.31
h	3.9140	57.21	3.8721	66.99	3.8297	77.96
i	3.4400	57.55	3.4032	67.41	3.3659	78.49
j	1.6987	59.01	1.6806	68.80	1.6622	80.48
k	1.2694	59.23	1.2558	69.41	1.2321	80.92

The equivalent conductance of tetraethylammonium picrate in 39.71 mole per cent methanol and 60.29 mole per cent ethanol

a	98.283	47.91	97.244	55.47	96.155	63.79
b	55.193	52.28	54.609	60.56	53.997	69.70
c	32.251	55.99	31.910	64.91	31.552	74.72
d	22.226	58.42	21.991	67.54	21.745	78.26
e	15.122	60.35	14.962	69.95	14.795	80.64
f	9.9658	62.35	9.8605	72.23	9.7500	83.32
g	6.6514	63.89	6.5810	74.06	6.5073	85.52
h	4.1714	65.37	4.1273	75.92	4.0810	87.69
i	2.7800	66.34	2.7506	77.08	2.7198	89.05
j	1.5866	67.47	1.5698	78.44	1.5522	90.58
k	0.85135	68.53	0.84235	79.49	0.83291	91.93

Table 1, (Cont.)

The equivalent conductance of tetraethylammonium picrate in 59.62 mole per cent methanol and 40.38 mole per cent ethanol

Soln.	Temp. $25.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$		Temp. $35.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$		Temp. $45.00 \pm 0.01^\circ\text{C}$	
	$C \cdot 10^4$	Λ obs	$C \cdot 10^4$	Λ obs	$C \cdot 10^4$	Λ obs
a	91.140	57.64	90.154	66.23	89.132	75.54
b	54.458	61.81	53.868	71.08	53.258	81.34
c	32.445	65.57	32.094	75.39	31.730	86.16
d	24.536	67.42	24.270	77.53	23.995	88.57
e	15.129	70.17	14.965	80.75	14.795	92.31
f	10.284	71.98	10.173	83.17	10.058	94.76
g	7.4235	73.25	7.3431	84.80	7.2599	96.39
h	4.8383	74.78	4.7859	86.03	4.7317	98.51
i	3.1079	75.83	3.0743	87.43	3.0395	100.08
j	1.7561	77.02	1.7371	88.92	1.7174	101.77
k	1.0020	77.76	0.99120	89.68	0.97998	102.96

The equivalent conductance of tetraethylammonium picrate in 79.75 mole per cent methanol and 20.75 mole per cent ethanol

a	101.025	67.95	99.944	77.44	98.787	87.73
b	52.401	73.69	51.840	84.01	51.240	95.21
c	30.935	77.67	30.604	88.55	30.249	100.44
d	21.372	80.13	21.143	91.45	20.898	103.80
e	15.424	82.16	15.259	93.43	15.082	106.19
f	10.787	83.77	10.672	95.63	10.548	108.62
g	7.6930	85.35	7.6107	97.30	7.5226	110.52
h	5.2490	86.53	5.1929	98.84	5.1327	112.29
i	3.5219	88.61	3.4843	100.32	3.4439	113.86
j	2.0206	89.32	1.9990	101.80	1.9759	115.56
k	0.96754	90.80	0.95719	103.66	0.94610	117.89

The equivalent conductance of tetraethylammonium picrate in ethanol

a	94.970	33.63	93.941	39.77	92.997	46.47
b	54.638	37.20	54.046	43.97	53.503	51.38
c	49.509	37.82	48.974	44.70	48.481	52.24
d	34.985	39.92	34.606	47.21	34.258	55.22
e	25.650	41.62	25.372	49.30	25.118	57.72
f	17.149	43.87	16.964	51.90	16.794	60.82
g	10.632	46.01	10.517	54.55	10.411	63.87
h	8.0997	47.11	8.0119	55.79	7.9314	65.43
i	4.6696	49.07	4.6190	58.09	4.5726	68.21
j	3.4957	49.92	3.4579	59.09	3.4231	69.35
k	2.0785	51.16	2.0560	60.64	2.0353	71.08
l	0.98848	52.26	0.97778	61.87	0.96796	72.57

Table 2. *Summary of derived data for the equivalent conductance of tetraethylammonium picrate in methanol, ethanol, and mixtures of methanol and ethanol*

Mole per cent methanol	Dielectric constant D	Viscosity Millipoise η	Densities d in g/cm ³	L of Solvent Mhos $\cdot 10^7$	A_0	Observed Slope	$A_0\eta$
						ONSAGER Slope	
25.00 \pm 0.01°C							
100.00	31.5	5.44	0.7867	2.313	108.2	1.19	0.589
79.75	39.1	6.34	0.7858	2.3854	93.6	1.24	0.593
59.62	27.3	7.29	0.7853	1.2016	80.5	1.26	0.587
39.71	26.0	8.32	0.7850	0.4812	71.0	1.40	0.591
20.45	25.0	9.40	0.7849	1.2695	62.4	1.48	0.587
0.00	24.2	10.72	0.7848	0.5297	55.0	1.68	0.590
35.00 \pm 0.01°C							
100.00	29.9	4.75	0.7777	2.871	122.7	1.15	0.583
79.75	27.5	5.48	0.7769	2.515	106.5	1.21	0.584
59.62	25.9	6.25	0.7768	1.2370	92.9	1.23	0.581
39.71	24.7	7.06	0.7767	0.5137	82.6	1.40	0.583
20.45	23.7	7.91	0.7765	1.3020	72.9	1.39	0.577
0.00	22.9	8.91	0.7763	0.6588	65.2	1.67	0.581
45.00 \pm 0.01°C							
100.00	28.2	4.15	0.7686	3.358	138.3	1.13	0.574
79.75	26.1	4.74	0.7685	2.713	120.9	1.17	0.573
59.62	24.5	5.31	0.7684	1.2695	106.7	1.33	0.567
39.71	23.2	5.99	0.7683	0.5462	95.5	1.39	0.572
20.45	22.3	6.67	0.7682	1.3344	85.2	1.42	0.568
0.00	21.5	7.37	0.7681	0.8817	76.6	1.64	0.565

the equivalent conductances at infinite dilution Λ_0 were obtained by extrapolation. The slopes of these plots were observed and compared with the theoretical slopes calculated from the ONSAGER theory by taking the ratios of the observed to calculated slopes. The WALDEN rule constant $\Lambda_0\eta$ was also calculated from the data. In table 2 the mole per cents of methanol in the solvents are recorded in column 1, the dielectric constants of the solvents in column 2, the viscosities of the solvents in column 3, the densities of the solvents in column 4, the specific conductance of the solvent in column 5, the extrapolated values of Λ_0 in column 6, the ratios of the observed slopes to the calculated ONSAGER slopes in column 7, and the WALDEN rule constants in column 8.

From column 6 of table 2 it can be seen that the observed slopes of the lines differ considerably from the ONSAGER theoretical slope calculated from the parenthetical sum in the equation.

$$A = A_0 - \left(\frac{8.147 \times 10^5}{(DT)^{1/2}} A_0 + \frac{81.86}{(DT)^{1/2} \eta} \right) \sqrt{C}. \quad (1)$$

This equation is applicable to the limiting condition of low concentration, for the equivalent conductance, A , of a uni-univalent electrolyte, where A_0 is the equivalent conductance at infinite dilution, D and η are defined as the dielectric constant and viscosity, respectively, of the solvent, T is the absolute temperature, and C is the equivalents of electrolyte per liter of solution.

The deviation of the observed slope from the calculated ONSAGER slope is to be expected in the low range of dielectric constant 31.5 to 21.5 prevalent in the solvents used in this investigation. At all temperatures the deviation increased in going from methanol to ethanol, i.e., as the dielectric constant was continually lowered and the viscosity continually increased. The deviation becomes less at like dielectric constants as the temperature is raised. Thus 39.71 mole per cent methanol at 25°C has a dielectric constant of 26.0, a viscosity of 8.32 millipoise, and the ratio of the observed slope to the ONSAGER slope is 1.40. Comparable data at 35°C are, respectively, 59.62 mole per cent methanol, dielectric constant 25.9, viscosity 6.25 millipoise, and a ratio of slopes of 1.23; and at 45°C the data are respectively 79.75 mole per cent methanol, dielectric constant 26.1, viscosity 4.74 millipoise, and slope ratio of 1.17. Thus the slope ratio is a function of temperature, composition, and/or of viscosity even at constant dielectric constant.

WALDEN's rule is adhered to very well, though there is a slight decrease of the $A_0\eta$ product with temperature. This is in marked contrast to the results obtained by FOSTER and AMIS^{2, 3} in the water-methanol system for various salts. Here the WALDEN calculation gave very complex behavior, but did show a decrease in complexity as the size of the ions became larger.

If the values of the equivalent conductance at infinite dilution A_0 are plotted as ordinates versus the mole fractions and weight per cents, respectively, of ethanol, it is found that the mole fraction plots show curvature, while the weight per cent plots are straight lines. It might seem peculiar at first that the mole fraction plots show curvature while the weight per cent plots are straight lines. The fluidity or its reciprocal viscosity, however, is an important factor in influencing equivalent

conductance and since fluidity is an additive function of volume per cent and, since as can be observed from table 2, the densities at constant temperature do not vary markedly with solvent composition, weight per cent and volume per cent would give quite similar plots. Both might well be linear with equivalent conductance in ideal solvent solutions of chemically similar components.

In fig. 1 are presented plots of the equivalent conductance at infinite dilution Λ_0 as ordinates versus the reciprocal of the viscosity $1/\eta$ as abscissae. These plots are straight lines as were the plots involving weight per cent.

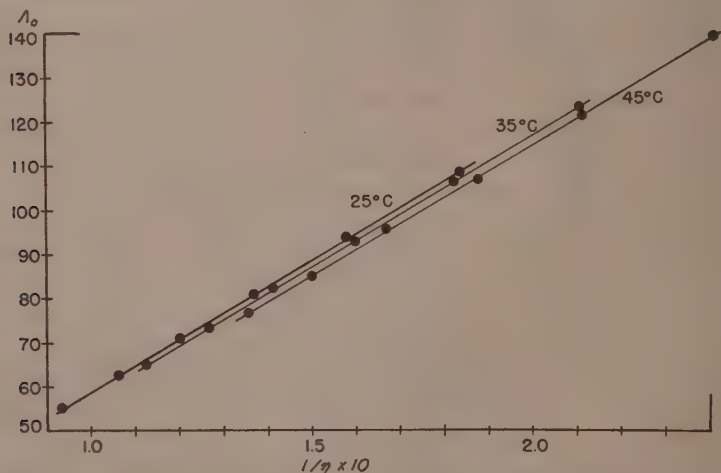


Figure 1. Dependence of Λ_0 on Fluidity in the Methanol-Ethanol System

Plots of Λ_0 versus the reciprocal of dielectric constant $1/D$ are given in fig. 2. These plots are again sensibly linear as are the plots of Λ_0 versus the reciprocal of the absolute temperature $1/T$ shown in fig. 3. Some slight curvature in the temperature plots can be seen on close inspection.

FOSTER and AMIS^{2, 3} found very complex dependences of Λ_0 on both $1/\eta$ and $1/D$ in the water-methanol system. These authors likewise found the Λ_0 versus $1/T$ plots to show some curvature in the water-methanol solvents. These authors felt that the nonideality of the water-methanol solvents (indicating difference in molecular forces between the two kinds of molecules as compared to the molecules of

either solvent) and the difference in the chemical nature of the two solvent components, probably give rise to selective solvation which in turn causes the size of an ion, and the dielectric constant and viscosity in the immediate vicinity of an ion to vary with solvent composition. Thus complex dependences on solvent composition, dielectric constant

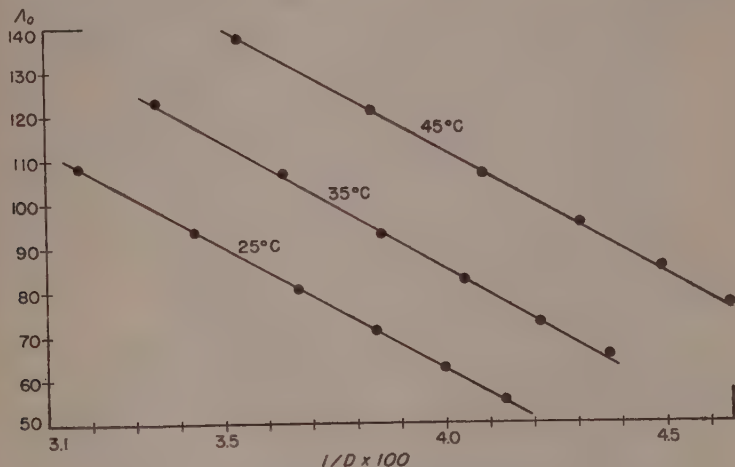


Figure 2. Dependence of Λ_0 on Dielectric Constant in the Methanol-Ethanol System

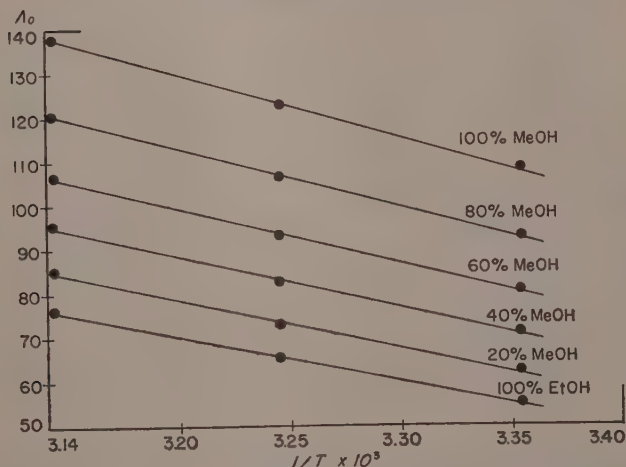


Figure 3. Dependence of Λ_0 on Temperature in the Methanol-Ethanol System

and viscosity result. The temperature dependence will likewise be complex since the temperature will not affect different solvation spheres alike. It was found by FOSTER and AMIS³ that some of these anomalous behaviors were lessened as the size of the ions were increased. This would be expected since solvation and consequently solvation effects would decrease with increasing size of ions.

In this work large ions were dissolved in methanol, ethanol, and mixtures of methanol and ethanol. The mixed solvents were nearly ideal with respect to obedience to RAOULT's law. The two solvent components were similar chemically and had almost identical dipole moments. At constant temperature the total change of dielectric constant in going from one to the other pure component was less than eight dielectric constant units or around 30 per cent based on the dielectric constant of the component (ethanol) having the lowest value of this property. The viscosity, however, at constant temperature almost doubled in going from pure methanol to pure ethanol.

It has been shown in the present investigation that the anomalous behavior of the dependence of the equivalent conductance upon the composition, viscosity, dielectric constant, and temperature is not found in these solvents which from ideal solvent mixtures, the components of which are very similar chemically and which also have nearly identical polar properties.

The degree of ideality and the shade of chemical and polar similarity seem to be the properties of the solvent which determine the nature and extent of the influence of the solvent upon the equivalent conductance of ions at infinite dilution. The size of the ions is also an influential factor in these phenomena. Ideal solvents of chemically similar components should result in similar solvent-solvent and also solvent-solute interactions at all compositions of the solvent. Such intermolecular and molecular-ion forces should vary with solvent composition in the case of nonideal solvent mixtures of chemically dissimilar components. In this latter case the solvent influence on equivalent conductance of ions at infinite dilution would be more complex, due to the change in the nature and extent of ion solvation and consequent change in the size of the ion, microscopic dielectric constant in the vicinity of the ion, microscopic viscosity in the vicinity of the ion, and other possible effects.

The influence of viscosity upon equivalent conductance at infinite dilution as manifested by obedience to WALDEN's rule in these data

confirm the constancy of the sum of the reciprocals of the radii of the ions and hence, without doubt, of the radii themselves. The constancy of the radii of the ions indicate a constancy in the nature of the solvation of the ions.

It is planned to study the equivalent conductance in other mixed solvents which obey *RAOULT's* law and which may or may not have chemically similar components. The effect of ion size will also be investigated. Thus it is hoped that the relative effects of the various variables may finally be evaluated.

Chemistry Department University of Arkansas Fayetteville, Arkansas, U. S. A.

Die Tieftemperaturabsorption des Phosphoreszenzzustandes beim Acridinorange-kation und ihre Abhängigkeit von der Konzentration

Von

VALENTIN ZANKER

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. 3. 56)

Am einfach geladenen Acridinorange-kation wird bei -183°C im Konzentrationsbereich 10^{-5} bis 10^{-2} molar im Alkohol (96 %)-Äther-(wassergesättigt)-Gemisch die Triplettabsorption untersucht. In qualitativen Messungen werden Triplettbanden im Bereich von 8000 bis 20000 cm^{-1} bei 8100, 8400, 8600, 9000, 9200, 9600, 10200, 10800, 11200, 12500, 12900, 13700, 14600, 15600, 16200, 18000 und 18600 cm^{-1} mit verschiedener Intensität festgestellt.

Für die verschiedenen Konzentrationen wird bei konstanten Erregungsbedingungen die Singulett-Triplett-Gleichgewichtsbesetzung bestimmt und zusammen mit den qualitativen Daten die quantitativen Triplettabsorptionskurven ermittelt. Es wird dabei beobachtet, daß die integrale Absorption und die Übergangswahrscheinlichkeit in alle Triplettanregungszustände mit steigender Konzentration laufend abnimmt.

Aus früheren und jetzigen Meßergebnissen wird ein zusammenfassendes Termschema aufgestellt, das für verdünnte Lösungen ($< 10^{-4}$ molar) alle bisher bekannten spektroskopischen Daten aus dem Singulett- und Triplettbereich enthält.

Die Eigenschaft der Acridinfarbstoffe im gelösten, adsorbierten oder festen Zustande zu fluoreszieren ist schon lange bekannt. Ein Vertreter dieser Farbstoffklasse, das Acridinorange-kation, ist durch den Konzentrationseffekt der Fluoreszenz besonders in den Vordergrund getreten und hat in den letzten 10 bis 15 Jahren für fluoreszenzmikroskopische Untersuchungen ein steigendes Interesse gefunden. Zur Aufklärung dieses zuerst von STRUGGER¹ beobachteten konzentrationsabhängigen Fluoreszenzeffektes wurden von uns² eingehende

¹ S. STRUGGER, *Jenaische Z. Naturwiss.* **73** (1940) 97.

² V. ZANKER, *Z. physik. Chem.* **199** (1952) 4; *Z. physik. Chem.* **200** (1952) 250; G. SCHEIBE und V. ZANKER, *Z. Physik* **133** (1952) 244.

Absorptions- und Emissionsuntersuchungen bei Normal- und Tieftemperatur angestellt und als Ursache des konzentrationsabhängigen Farbwechsels der Fluoreszenz die Eigenassoziation der Farbstoffionen und die damit im Zusammenhang stehende Störung der Elektronenoszillatoren der monomeren Farbstoffbande erkannt. Die elektronische Übergangswahrscheinlichkeit wird dabei — infolge der Änderung der Gleichgewichtslage der Kerne im Anregungszustand — mit steigender Konzentration zunehmend abgeschwächt, so daß nach FRANCK-CONDON in Absorption hypsochrome und in Fluoreszenz bathochrome Verschiebungen auftreten.

Neben dieser Eigenschaft der Fluoreszenz, zeigt die gesamte Farbstoffklasse auch die Erscheinung der langlebigen Phosphoreszenz (mittlere Lebensdauer = einige Sekunden), die als Hochtemperaturphosphoreszenz im adsorbierten oder hochviskos gelösten Zustand bei Normaltemperatur und als Tieftemperaturphosphoreszenz in erstarrten Schmelzen oder Lösungen oder adsorbiert im O_2 -freien Medium³ oft schon wenig unter $0^\circ C$, besonders aber bei Tieftemperatur zu beobachten ist. Die Farbe der Hochtemperaturphosphoreszenz ist dabei blaugrün-grün, die der Tieftemperatur gelb-orange-rot. Über die Natur dieses langlebigen, metastabilen Elektronenzustandes wurden in einer früheren Arbeit² bereits Angaben gemacht und aus dem damals noch wenig reproduzierbaren Nachweis höherer Anregungszustände des Phosphoreszenzniveaus und der langen Lebensdauer dieses Zustandes auf einen Triplettgrundzustand geschlossen und die Phosphoreszenz bei Tieftemperatur als ein Triplett-Singulett-Elektronenübergang im LEWIS-KASHASchen Sinne⁴ gedeutet.

Durch eine inzwischen verbesserte Meßmethodik konnte nun der reproduzierbare und quantitative Nachweis dieser Triplettabsorption gesichert und der Meßbereich bis ins nahe Ultrarot erweitert werden. Nachdem das Singulett-Absorptions- und Fluoreszenzspektrum den erwähnten und bereits eingehend untersuchten Konzentrationseffekt zeigt, erschien es weiterhin interessant, derartige konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen auch im Triplettbereich durchzuführen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

³ H. KAUTSKY und G. O. MÜLLER, *Naturwissenschaften* **29** (1941) 150 bzw. *Z. Naturforsch.* **2a**, 167, 1947.

⁴ G. N. LEWIS und M. KASHA, *J. Amer. chem. Soc.* **66** (1944) 2100.

I. Experimentelles

In der Abb. 1 ist die zur Messung der Triplet-Triplett-Übergänge verwendete Apparatur schematisch dargestellt:

Das mit Schott-Filter (je 2 mm Dicke) BG 25 und GG 15(1) filtrierte *Hg*-Erregerlicht einer Höchstdruck-*Hg*-Lampe HBO 200(2) wurde aus seitlicher Richtung mit Hilfe eines Kondensors auf die im Dewar (3) befindliche, tiefgekühlte Farbstofflösung als Leuchtzone konstanter Dichte konzentriert. Die Erregerleuchtfläche wurde so groß gewählt, daß sie den vom Meßlicht der Wolfram-Lampe (4) erzeugten

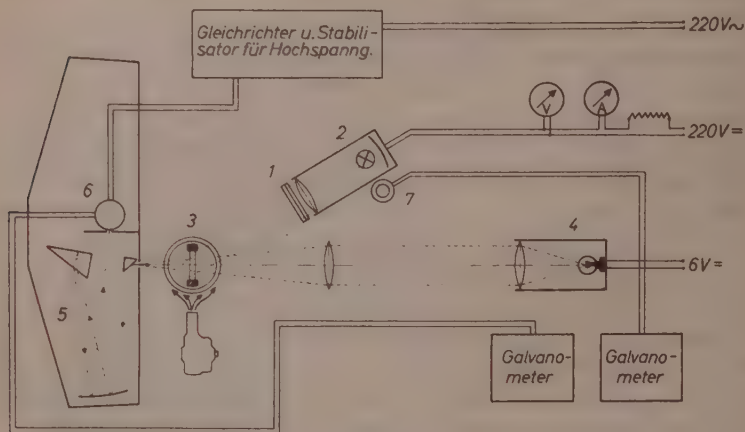


Abb. 1

Lichtfleck überstrahlte. Das Meßlicht wurde mit dem Halle-Doppelmonochromator (5) (verwendet wurde nur die eine Monochromatorhälfte) spektral zerlegt und die Durchlässigkeit mit und ohne Erregung als Funktion der Wellenzahl bestimmt. Im Dewar befand sich noch eine 2. Küvette mit dem Lösungsmittel, gegen die auf optische Konstanz mit und ohne Erregung eingestellt wurde. In entsprechenden Abständen wurde nach der intensiven Erregung mit dem blauen Triplet die Reversibilität des photochemischen Prozesses überprüft.

Das spektral zerlegte Meßlicht wurde im Sichtbaren mittels RCA-Multiplier 1P 21 oder 1P 22(6), im Ultrarot mit dem MAURERSchen Sekundärelektronenvervielfacher Vp A 69/d photoelektrisch gemessen (Lichtmarkengalvanometer HARTMANN-BRAUN HLM 3). Die Kontrolle der Konstanz der Erregerstrahlung erfolgte mit einem Selen-

Photoelement (7) und einem LANGESchen Multiflexgalvanometer MGF 3. Die zeitlichen Schwankungen der Osram-HBO 200 lagen bei $\pm 1\%$.

Alle Messungen wurden bei -183°C im Alkohol(96%)-Äther (wassergesättigt)-Gemisch $= 2:1$ durchgeführt. Die Farbstofflösungen wurden aus der reinsten Acridinorangebase (Präparation wie unter² angegeben) durch Lösen und Zufügen der äquimolekularen Menge Salzsäure und durch jeweiliges Verdünnen bereitet.

Die Halbwertsbreite des Meßlichtes betrug von 20000 bis 11000 $\text{cm}^{-1} = 3$ bis 5 AE und dann zunehmend, infolge der Abnahme der Spektralempfindlichkeit des Multipliers, 10 AE bei 10000 cm^{-1} , 20 AE bei 9500 cm^{-1} , 40 AE bei 9000 cm^{-1} , 90 AE bei 8500 cm^{-1} und schließlich 200 AE bei 8000 cm^{-1} .

II. Die qualitative Triplet-Absorption

(ohne Berücksichtigung der Triplet-Konzentration)

Zu den in den Abb. 2, 3 und 4 dargestellten Meßergebnissen ist zu bemerken, daß bei diesen zuerst durchgeführten Untersuchungen das wesentliche Augenmerk auf die Reproduzierbarkeit der Lage und Relativintensität der Tripletbanden im zugängigen Konzentrationsbereich gelegt wurde. Diese Reproduzierbarkeit (besonders notwendig für mittlere Konzentrationen) konnte durch längeres Tempern im hohen Viskositätsbereich und öfteres kurzzeitiges Bestrahlen während des Einfriervorganges erreicht werden. Die auf der Ordinate angegebenen κ -Werte stellen deshalb nur Relativwerte dar, die ohne Kenntnis der Tripletkonzentration ermittelt sind. Auf die Angabe eines Ordinatenmaßstabes wurde verzichtet, da dieser für die verschiedenen Konzentrationen verschieden und für die Betrachtung ohne Bedeutung ist.

Aus der Abb. 2 und den dort dargestellten Triplet-Absorptionsspektren der Konzentrationen 10^{-5} , 10^{-4} und 10^{-3} ist nun zu entnehmen, daß die Spektren dieser Farbstoffmolekel eine deutliche Struktur zeigen, die besonders bei der langwelligen Bandengruppe im Bereich von 8000—12000 cm^{-1} in hoher Verdünnung äußerst charakteristisch ist. Bemerkenswert ist die in diesem Bereich bereits nachweisbare Konzentrationsabhängigkeit der Spektren, die sich ähnlich den Tieftemperaturspektren im Singulettbereich⁵ als eine *Intensitätsvariation* der Banden *ohne wesentliche Lageverschiebung* ausweist. Die Bandbreiten werden mit zunehmender Konzentration größer und die

⁵ V. ZANKER, Z. physik. Chem. Neue Folge 2 (1954) 52.

bei hoher Verdünnung nur als Inflexionen sichtbaren Zustände bei 8600, 9200 und 10200 cm^{-1} nehmen an Intensität zu, während die beiden charakteristischen Maxima bei 8100 und 9600 cm^{-1} zurückgehen. Die Bandengruppe bei 10800 und 11200 cm^{-1} ist bei 10^{-3} molar

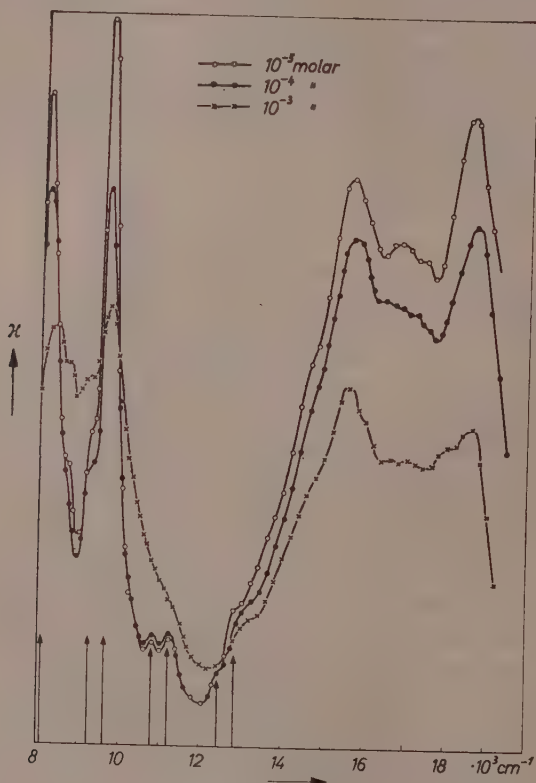


Abb. 2

nur noch als Inflexion nachweisbar. Wenig beeinflusst von der Konzentrationssteigerung wird das Bandensystem im Bereich von 12000—16000 cm^{-1} , denn das Bandenmaximum bei 15600 cm^{-1} und die langwelligen Inflexionen bei 14600, 13700, 12900 und 12500 cm^{-1} bleiben in ihrer Intensitätsabstufung erhalten. Deutlich konzentrationsabhängig ist jedoch wiederum die anschließende Gruppe im Bereich von 16000—20000 cm^{-1} . In hoher Verdünnung

ist hier noch eine Hauptbande bei 18600 cm^{-1} , diese sinkt jedoch mit der Konzentrationszunahme ab, wobei gleichzeitig ein wenig strukturierter Bereich mit einigen Bandenandeutungen zunehmend verwuschener wird. Der steile Abfall am kurzwelligen Ende des Spektrums

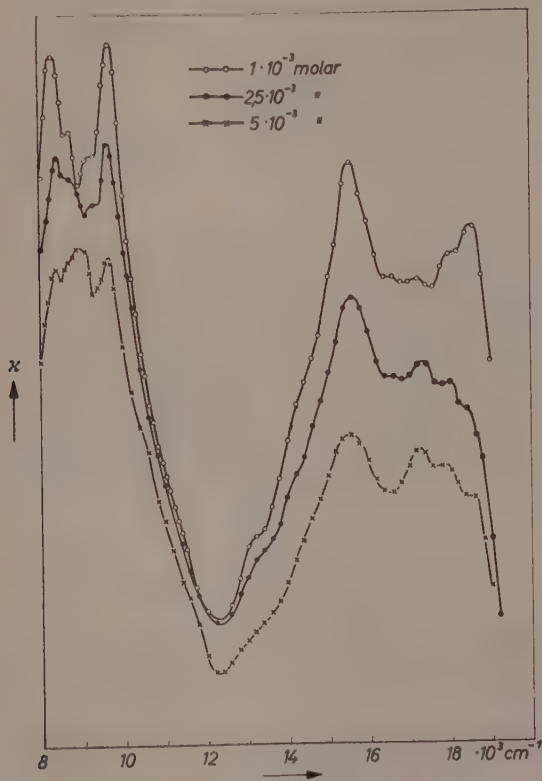


Abb. 3

ist sicher nicht reell, denn hier wird die Triplettabsorption durch die in diesem Bereich beginnende intensive Singulettabsorption gestört, so daß eine Messung der Triplettabsorption nach kürzeren Wellen außerordentlich erschwert ist.

Die weiteren Abb. 3 und 4 zeigen die qualitativen Meßergebnisse für die Konzentrationen $2,5$ und $5 \cdot 10^{-3}$ bzw. $7,5 \cdot 10^{-3}$ und 10^{-2} molar. Zum Vergleich ist jeweils noch die vorhergehende Konzentration aufgetragen.

Dabei ist festzustellen, daß in der Bandengruppe zwischen 8000 bis 12000 cm^{-1} ein stetiger Intensitätsabfall der charakteristischen Banden bei 8100 und 9600 cm^{-1} stattfindet. Diese sind bei 10^{-2} molar

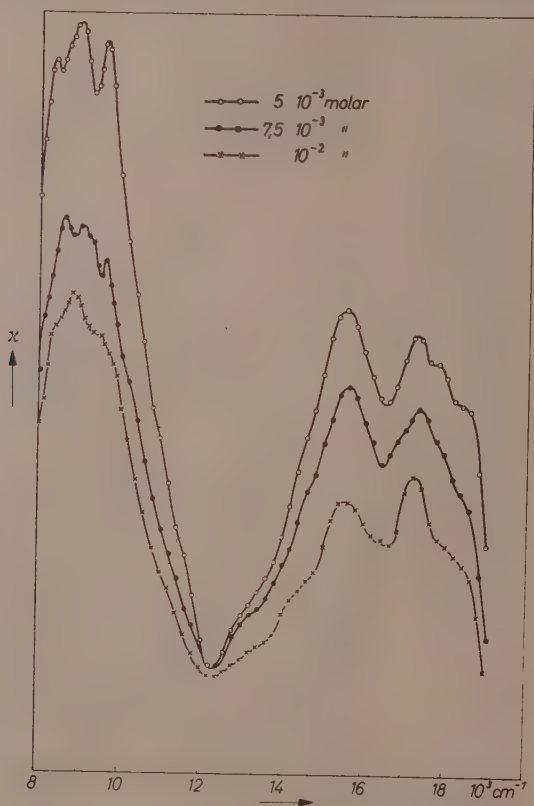


Abb. 4

nur mehr als schwache Inflexionen sichtbar. Die Hauptbandenbegleiter bei 8600 und 9200 cm^{-1} steigen in ihrer Relativintensität laufend an und erreichen bei der höchsten Konzentration ihre Maximalwerte. Bei 8400 und 9000 cm^{-1} erscheinen neue Banden, doch ist infolge der Vergrößerung der Halbwertsbreite des Meßlichtes in diesem langwelligen Bereich vorläufig nicht zu entscheiden, ob an diesen Stellen nicht schon in hoher Verdünnung Andeutungen von Banden-

inflexionen sind. Das Bandenmaximum bei 8800 cm^{-1} wird wohl als Einhüllende der Banden bei 8600 und 9000 cm^{-1} zu betrachten sein.

Die Bandengruppe zwischen 12000 und 16000 cm^{-1} zeigt wiederum wenig Veränderung. Es ist nur festzustellen, daß die bei 13000 cm^{-1} liegende Abstufung mit dem Konzentrationsanstieg zunehmend undeutlicher wird. Größere Veränderungen weist jedoch die anschließende Gruppe bis 19000 cm^{-1} auf. Hier bildet sich ein charakteristisches Maximum bei 16200 cm^{-1} aus, während die in größerer Verdünnung vorliegende Hauptbande bei 18600 cm^{-1} abgebaut wird. Dadurch kommt auch im Zwischenkonzentrationsbereich eine weitere Bande zum Vorschein, die vorher nur als Inflexion auf der kurzwelligen Seite angedeutet war.

Zu diesen qualitativen Triplettabsorptionsspektren ist abschließend noch zu bemerken, daß von LEWSCHIN und LAKTIONOW⁶ Messungen am Rhodulinorange (= Acridinorange) in Zuckerlösungen bei Normaltemperatur im Gebiet von 14000 — 19000 cm^{-1} durchgeführt wurden. Diese Autoren haben in ihren qualitativen Untersuchungen Banden bei 15100 und 19000 cm^{-1} angegeben, die mit den hier nachgewiesenen Banden bei 14600 und 18600 cm^{-1} sicher identisch sind. Die langwellige Verschiebung der Banden von 400 — 500 cm^{-1} ist im vorliegenden Falle durch den Temperatur- und Lösungsmittelleffekt erklärbar.

III. Die quantitative Triplett-Absorption

Nach Kenntnis der qualitativen Triplett-Absorption (Messungen mit relativ großer Schichtdicke) konnte nun die quantitative Triplettabsorption im Konzentrationsbereich 10^{-5} — 10^{-2} ermittelt werden. Dabei wurden die Schichtdicken soweit reduziert, daß sie auch für quantitative Messungen der intensiven Singulettabsorption geeignet waren. Die Messung erfolgte so, daß im Zustande der photochemischen Gleichgewichtsbesetzung Singulett-Triplett (Einstellzeit ungefähr 8 bis 10 Sekunden) die prozentuale Verarmung des Singulettzustandes und aus der Differenz zu 100% die Triplettkonzentration und damit der absolute ε -Wert in einem der charakteristischen Maxima des Triplettpektrums ermittelt wurde (vgl. Tab.). Unter Anschluß an die Qualitativwerte konnte die dort ermittelte Kurve auf ihr absolutes

⁶ W. L. LEWSCHIN und A. G. LAKTIONOW, Dokl. akad. Nauk SSSR 103 (1955) 61.

Maß korrigiert und daraus für die Konzentrationen 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} und 10^{-2} molar die in Abb. 5 wiedergegebenen quantitativen Triplet-Absorptionskurven gewonnen werden.

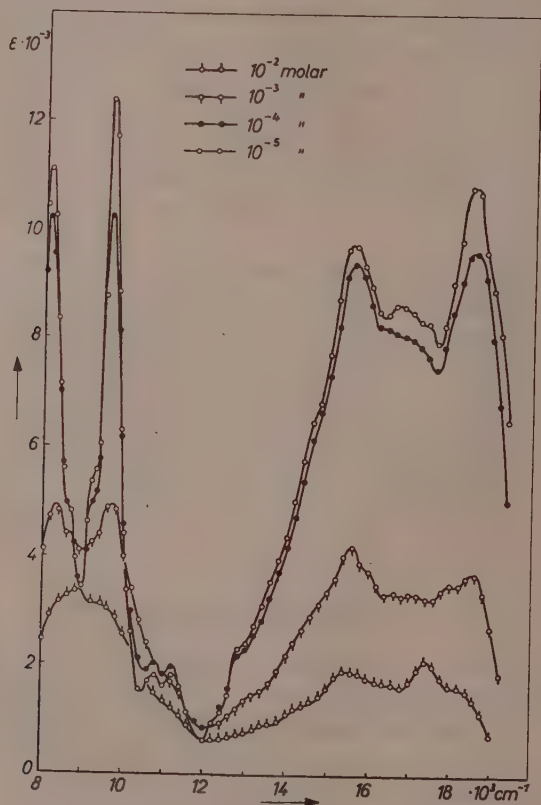


Abb. 5

Wie aus dieser Abbildung ersichtlich ist, nimmt die Elektronen-Übergangserlaubnis in die verschiedenen höheren Triplet-Anregungszustände und damit auch die integrale Triplet-Absorption mit zunehmender Konzentration laufend ab. Die integralen Werte verhalten sich dabei wie 100 : 91 : 51 : 30, wobei die integrale Triplet-Absorption für die 10^{-5} molare Konzentration willkürlich gleich 100 gesetzt ist. Die Änderungen sind besonders deutlich im mittleren Konzen-

trationsbereich zwischen 10^{-4} bis 10^{-3} molar, was sowohl in der Kurvendarstellung als auch im Zahlenverhältnis zum Ausdruck kommt.

Das Acridinorange kation zeigt damit im Triplett-Absorptionsbereich ein Verhalten, wie dies auch im konzentrationsabhängigen Singulettpektrum beobachtet wurde^{2, 5}. Damit findet die in den

Singulett-Triplett-Besetzung für verschiedene Konzentrationen

Konzentration	Schichtdicke	Messung der Singulettbesetzung bei	Lage des Gleichgewichtes Singulett-Triplett	
10^{-5} molar	1,001 cm	$20\,200\text{ cm}^{-1}$	61%	39%
10^{-4} „	1,002 mm	$20\,200\text{ cm}^{-1}$	50%	50%
10^{-3} „	202 μ	$22\,500\text{ cm}^{-1}$	32%	68%
10^{-2} „	10,3 μ	$22\,500\text{ cm}^{-1}$	13%	87%

Für Konzentrationen $>10^{-4}$ molar sind die Singulett-0-0- und 0-1-Bande bei $20\,200$ bzw. $21\,500\text{ cm}^{-1}$ für die Bestimmung der Singulettverarmung nicht brauchbar.

früheren Arbeiten dargelegte Deutung des Konzentrationseffektes dieser Farbstoffkationen durch die Untersuchungen im Triplett-Bereich eine weitere experimentelle Stütze, denn damals wurde festgestellt, daß der Konzentrationseffekt als eine Störung des elektronischen Übergangs mit einer Verminderung der elektronischen Übergangserlaubnis anzusehen ist, die im Singulettpektrum zum Intensitätsrückgang der O-O-Bande und zu einer stärkeren Ankopplung der höheren Kernschwingungen führt.

Zusammenfassung der Meßergebnisse und abschließende Diskussion

Abschließend sind die in früheren Tieftemperaturuntersuchungen^{2, 5} im Singulettbereich (Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz) und die in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse über den vorläufig erfaßbaren Triplettbereich in Form eines Termschemas in Abb. 6 zusammengefaßt. Darin sind alle Strahlungsübergänge durch ausgezogene Pfeile und die strahlungslosen Übergänge strichliert eingezeichnet. Die Strichstärke soll dabei ein ungefähres Maß für die Intensität des Überganges sein.

Beim Vergleich der energetischen Lage der Elektronenanregungszustände im Singulett- bzw. Triplettbereich fällt auf, daß diese Zustände im Triplettbereich wesentlich enger zusammengedrängt sind.

Die Größe eines Lichtquants von annähernd 60 kcal, welche im Singulettbereich gerade zur Besetzung des 1. Anregungszustandes ausreicht, erzeugt im Triplettbereich bereits eine hochangeregte Molekel im elektronisch entkoppelten Zustand, die in diesem Fall wesentlich reaktionsfreudiger und wahrscheinlich auch instabiler als im Singulettzustand sein wird.

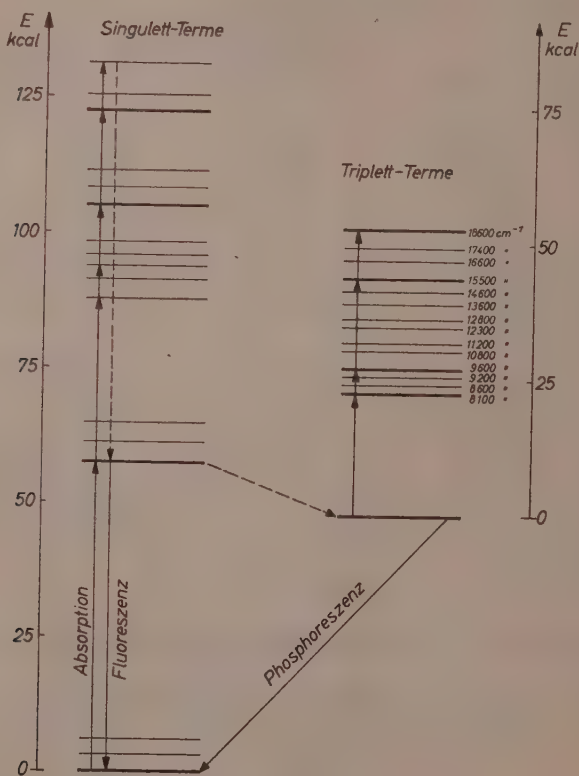


Abb. 6

Über die Zahl der durch die Banden nachgewiesenen Triplett-Elektronenzustände lassen sich vorläufig keine genauen Angaben machen. Wahrscheinlich sind es mindestens 4 (die stärkeren Striche im Schema), doch ist zu vermuten, daß die wenig intensiven Doppelbanden bei 11200 und 10800 cm^{-1} sowie die Inflexionen bei 12400 und 12800 cm^{-1} zu einer zusammengehörenden Reihe von Zuständen ge-

hören, wie dies in Abb. 2 durch die Striche von der Wellenlängenskala zum jeweiligen Bandenmaximum angedeutet ist. Die langwelligen Inflexionen im Gebiet von $13000 - 16000 \text{ cm}^{-1}$ könnten durch eine entsprechende Besetzung von Schwingungszuständen im Triplettgrundzustand erklärt werden, denn es wäre immerhin denkbar, daß beim strahlungslosen Übergang vom Singulettanregungs- zum Triplettgrundzustand auch die Schwingungsniveaus des letzteren trotz der tiefen Temperatur angeregt sind. Zwischen den Maxima von 15500 und 18600 cm^{-1} sind ebenfalls Banden nachgewiesen, doch läßt sich noch nicht sicher entscheiden, ob in diesem Gebiet weitere Elektronenzustände liegen.

Betrachtet man die Absolutintensitäten der Triplettbanden, so sieht man an ihren Größen von teilweise über $\log 4$, daß die *Elektronenübergänge im Triplettbereich*, besonders für die verdünnteren Lösungen, *erlaubt* sind.

Die weitere Aufgabe, die bereits in Angriff genommen ist, liegt in der Vervollständigung bzw. Erweiterung des Termschemas durch Erweiterung der Messungen ins fernere UR und ins UV. Durch die Erweiterung ins UR soll besonders die Lücke zum Triplettgrundzustand weiter ausgefüllt und die Lage des niedrigsten Triplett-Elektronenanregungszustandes nachzuweisen versucht werden. Die Ermittlung dieses 1. Anregungsniveaus ist besonders wichtig, da aus diesem Zustand eine ultrarote Fluoreszenz im Triplettbereich zu erwarten ist. Aus dem Polarisationspektrum dieser Fluoreszenz könnte eine Bandenanalyse im Triplettbereich und eine Klassifizierung und Zuordnung der Banden ermöglicht werden.

Abschließend danke ich Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBÉ für sein stets förderndes Interesse, der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie für die Bereitstellung von apparativen Hilfsmitteln und Chemikalien und der Firma Linde bzw. dem Südd. Kalkstickstoffwerk für die kostenlose Überlassung des flüssigen Sauerstoffs.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule
München

Beiträge zur anomalen paramagnetischen Resonanzdispersion und -absorption in Kristallpulvern

Von

ERICH LUTZE

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 2. 56)

Teil 1

Es wird eine kurze Beschreibung der verwendeten Apparatur und Methode der paramagnetischen Resonanzmessungen bei 9200 MHz gegeben und über die Ergebnisse berichtet. Messungen an Cu^{++} -Ionen in Kristallpulvern werden angestellt, um den Einfluß des inneren elektrischen Kristallfeldes zu prüfen, indem durch Wärmebehandlung der Kristallwassergehalt geändert wird. Ein Einfluß auf den Wert des g -Faktors konnte bei $CuSO_4$ innerhalb der Meßfehlergrenzen nicht festgestellt werden, dagegen ein Einfluß auf die Form der Kurven. Bei $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ zeigte sich nach der Wärmebehandlung auch eine Änderung des g -Faktors. Ferner wurden noch Ni -Salze untersucht und — soweit ein Effekt zu beobachten war — die g -Faktoren gemessen. Die Fe -Verbindungen „Berliner Blau“ und „Turnbull Blau“ wurden in löslicher und unlöslicher Form untersucht. Es ergab sich, daß „Berliner Blau“ einen Effekt zeigte, dessen g -Faktor gemessen wurde, während „Turnbull-Blau“ keinen Effekt zeigte. An einem freien O -Radikal wurde eine sehr schmale Resonanzkurve beobachtet und der g -Faktor bestimmt. Für eine Reihe von Di -Cyclopentadienyl-Verbindungen wurde kein Effekt gefunden. Sämtliche untersuchten Substanzen sind in zwei Tabellen zusammengefaßt.

Teil 2

Es wird die theoretische Vorstellung und Methode beschrieben, nach der es möglich ist, aus der Absorption Suszeptibilitäten und damit magnetische Momente zu bestimmen. Darüber liegen bisher nur sehr wenige Erfahrungen vor. Dazu ist es nötig, aus der gemessenen Absorptionskurve Kurven zu gewinnen, die nur durch die magnetischen Verluste bestimmt sind und als „ χ'' -Kurven“ bezeichnet werden. Eine Auswertung der Flächen dieser Kurven gibt dann ein Maß für die Suszeptibilitäten. Für $CuSO_4$, $MnSO_4$ und FeF_3 wurden die Verhältnisse der Suszeptibilitäten gemessen. Es zeigt sich, daß die mit der Resonanzmethode gemessenen Suszeptibilitätswerte sich auf etwa 10% mit den statisch gemessenen Werten decken.

Teil 3

Bei der Absorption wurde eine gleichzeitig damit verbundene Verschiebung der Resonanzfrequenz des Resonators beobachtet. Der Gang dieser Verschiebung wurde als der Gang des reellen Teiles der Suszeptibilität erkannt und nach einem einfachen theoretischen Modell erklärt. Die gemessenen Kurven des Frequenzganges der Absorption unter Benutzung der χ'' -Kurven und der Resonanzfrequenzen wurden mit den berechneten Kurven verglichen. Es zeigte sich eine völlige Analogie zur anomalen Dispersion in der Optik beim Durchgang durch eine Absorptionslinie. Ein solcher Frequenzgang wurde bisher nur bei der Kernresonanz verfolgt.

Die paramagnetische Resonanz bedeutet folgendes: Die Energiestufen eines atomaren Systems spalten infolge der Richtungsquantelung in einem Magnetfeld in mehrere äquidistante Stufen auf, deren Abstände dem Felde H proportional sind.

$$\Delta E = g\beta H. \quad (1)$$

Dabei bedeutet β das BOHRsche Magneton, g den von der Spektralanalyse bekannten Anomaliefaktor, d. h. das Verhältnis magnetisches durch mechanisches Moment. Übergänge zwischen diesen Stufen treten dann auf, wenn das Lichtquant $h\nu$ einer einfallenden Strahlung gleich dem Abstand ΔE ist. Wegen der Kleinheit der Stufen fallen die Frequenzen in das Gebiet der cm-Wellen. Da in diesem Gebiet die klassische Betrachtungsweise noch sehr weit gilt, kommt man zum gleichen Ergebnis, wenn man sagt, daß die einfallende Welle in Resonanz steht mit der im Felde auftretenden Kreiselfrequenz der Elementarmagnete. Diese Vorstellung gibt uns dann auch quantenmechanisch richtige Zusammenhänge zwischen Resonanzschärfe und Störung durch die Nachbaratome.

Die Resonanzfrequenz gibt, da BOHRsches Magneton und Feld bekannt sind, unmittelbar den Anomaliefaktor g , der für die Erforschung der Elektronenhülle so wichtig ist. Dieser wurde früher durch die Analyse des ZEEMAN-Effektes im Sichtbaren bestimmt. Hierbei ergibt sich aber das kleine ΔE aus der Differenz zweier großer Energieabstände. Deshalb ermöglicht die neue Methode eine um viele Zehnerpotenzen höhere Genauigkeit. Gerade die kleinen Änderungen von g sind für unsere Kenntnisse von der Verkettung der Atome in chemischen Komplexen und Kristallen aufschlußreich. Die ZEEMAN-Effekte müssen an Atomen im gasförmigen Zustand gemessen werden (nur einige Salze der Übergangselemente geben bei tiefen Temperaturen

so scharfe Linien, daß ihre ZEEMAN-Effekte gemessen werden können), während die paramagnetische Resonanzmethode gerade auf feste und flüssige Stoffe anzuwenden ist. Im ersten Teil dieser Arbeit wird die Apparatur kurz beschrieben, die zur Messung des g -Faktors gebaut wurde, und die Ergebnisse der g -Faktorbestimmung an verschiedenen Substanzen. Die Messungen dienen als Grundlage für den zweiten Teil.

Wie wir im folgenden sehen werden, ist es aber auch möglich, mit der paramagnetischen Resonanzmethode durch quantitative Auswertung der Absorptionskurven Suszeptibilitäten und damit magnetische Momente zu messen. Über Messungen dieser Art liegen noch sehr wenige Erfahrungen vor, und im zweiten Teil dieser Arbeit soll dazu ein Beitrag geliefert werden. Als Grundlage dafür dienen die im zweiten Teil bestimmten „ χ'' -Kurven“.

Bei der Ausführung der Absorptionsmessungen wurde beobachtet, daß der Realteil der Suszeptibilität sich analog wie der Brechungsindex in der Optik beim Durchgang durch eine Absorptionslinie verhält, so daß man also auch von einer anomalen Resonanzdispersion sprechen kann. Diese Beobachtungen und ihre quantitative Auswertung nach einem einfachen theoretischen Modell wird im dritten Teil ausgeführt.

Zum ersten Male wurde von GORTER¹ eine Absorption von Hochfrequenzenergie bei einem paramagnetischen Salze beobachtet. Er fand, daß diese Energieabsorption durch eine zusätzliche Anwendung eines statischen Magnetfeldes beeinflußt werden konnte, wenn man die Feldrichtung dieses statischen Feldes parallel oder senkrecht zur Richtung des hochfrequenten Feldes wirken ließ. Der Effekt wurde von ihm, seinen Mitarbeitern und anderen Autoren in weiteren Arbeiten untersucht²⁻⁶, von denen an dieser Stelle nur einige genannt werden sollen. Dabei standen für die Untersuchungen²⁻⁴ keine Sender genügend hoher Frequenz zur Verfügung. Es konnte das Maximum der Absorption nicht gefunden werden, sondern nur der allmähliche Anstieg mit H beobachtet werden. Erst nach der Entwicklung von Klystrons mit sehr hohen Frequenzen konnte hierüber Aufschluß erhalten werden.

¹ C. I. GORTER, *Physica* **3** (1936) 503.

² C. I. GORTER, *Physica* **3** (1936) 1006.

³ F. BRONS and C. I. GORTER, *Physica* **5** (1938) 999.

⁴ E. ZAVOISKY, *J. Physics [Moskau]* **9** (1945) 211.

⁵ E. ZAVOISKY, *J. Physics [Moskau]* **10** (1946) 197.

⁶ R. L. CUMMEROW and D. HALIDAY, *Physic. Rev.* **70** (1946) 433.

Die relativ niederfrequenten Anregungen fallen aber in das Gebiet der Kernresonanz, da das Kernmagneton und damit $\Delta E \frac{1}{1840}$ mal kleiner als das Elektronenmagneton ist. Die Kernresonanzmessungen wurden trotz der Kleinheit der Absorption zu höchster Vollendung gebracht und dienen heute sogar zur Messung des Erdfeldes.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist jedoch die Erforschung der Hüllenresonanz. Die untersuchten Absorptionseffekte sind mit der Reorientierung der magnetischen Momente von Kristall-Ionen verbunden. Dabei ist das statische Magnetfeld senkrecht zum Hochfrequenzfeld angeordnet.

Wir wollen zunächst von der Annahme ausgehen, daß die Ionen nahezu frei sind. Dann befinden sich alle diese Ionen in ihrem Grundzustand. Legen wir ein äußeres Magnetfeld an, so spaltet der Grundzustand in $2J + 1$ Teilstufen auf (J innere Quantenzahl des Zustandes), deren Abstände gemäß Gl. (1) durch $g\beta H$ gegeben sind und deren Besetzung der BOLTZMANN-Verteilung entspricht. Die Einstrahlung von $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ ändert diese Verteilung durch Absorption der Lichtquanten mit Übergang der Atome auf höhere Stufen und durch „induzierte Emission“ mit Übergang in niedere Stufen. Dazu kommt spontane Emission, die bei der niederen Frequenz vernachlässigt wird⁷. An sich ist die Übergangswahrscheinlichkeit für ein Atom in beiden Richtungen gleich, so daß Emission und Absorption sich die Waage halten.

Wir müssen nun annehmen, daß eine Wechselwirkung mit dem Gitter stattfindet, damit ein Gleichgewichtszustand in einer endlichen Zeit erreicht wird. Quantenmechanisch ist für eine bestimmte Frequenz und ein bestimmtes äußeres Magnetfeld H die Wahrscheinlichkeit, das nächste, höhere Niveau zu erreichen, dann gegeben, wenn die Bedingung erfüllt ist

$$h\nu = g\beta H.$$

Das ist die gyromagnetische Resonanzbedingung.

Es ist nun — wie oben gesagt — die Übergangswahrscheinlichkeit für einen höheren Energiezustand gleich der für einen niederen Energiezustand. Jedoch ergibt die BOLTZMANN-Verteilung, daß die niederen Niveaus dichter besetzt sind als die höheren. Deshalb überwiegt die Absorptionsenergie. Es darf jedoch die Energieabsorption nicht so

⁷ A. EINSTEIN, Physik. Z. 18 (1917) 121.

groß sein, daß die BOLTZMANN-Verteilung stark gestört wird. Dann würde der Absorptionseffekt verschwinden. Das ist der Sättigungseffekt, wie er bei Untersuchungen von Gasen beobachtet wurde. In der vorliegenden Untersuchung ist ein solcher Effekt jedoch nicht zu erwarten, da die eingestrahnten Energien zu gering sind.

Bei reinen Spin-Effekten freier Ionen hätten wir für g den Wert 2 zu erwarten, für reine Bahn-Effekte den Wert 1. Bei Zusammenwirken beider nimmt g rationale Werte an, die durch die LANDÉsche Formel der Spektroskopie bestimmt sind.

Die Ionen in Kristallen werden von der Umgebung in mehrfacher Weise beeinflusst, nämlich:

1. Magnetische Dipolwirkung,
2. Quantenmechanische Austauschwechselwirkung mit den Nachbarionen,
3. Beeinflussung durch das elektrostatische Feld der Nachbarionen.

Zu 1. Die magnetischen Felder der umgebenden Elementarmagnete erzeugen am Ort der Absorbierenden ein zeitlich schwankendes Feld, dessen Größe und Richtung einer GAUSS-Verteilung folgt.

Zu 2. Die Austauschwechselwirkung, die ebenfalls eine gewisse Schwankung hat, erzeugt nach einer Rechnung von VAN VLECK⁸ eine Verschärfung der Spitze der Resonanzkurven.

Zu 3. Das elektrostatische Kristallfeld gibt durch seine Symmetrie Anlaß zu einer Feinaufspaltung der magnetischen Energiestufen, die allerdings nicht immer aufgelöst sind⁹.

Auf Grund der Durchrechnung dieser Einflüsse kommen ANDERSON und WEISS¹⁰ zu dem Schluß, daß mit diesen drei Wirkungen die beobachteten Formen der Resonanzkurven erklärt werden können. Doch dürfte es sich ähnlich wie bei der Druckverbreiterung von Spektrallinien nicht vermeiden lassen, eine Stoßdämpfung hinzunehmen, d. h. eine bei kurzem Abstände wirksame Beeinflussung der Elementarmagnete, die in einem Abbruch der Präzession oder Phasensprung zum Ausdruck kommt. Dafür spricht das gute Anpassen der Absorptionskurve an

⁸ I. A. VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, London 1932.

⁹ D. M. S. BAGGULEY and I. H. GRIFFITHS, Nature **160** (1947) 532; D. R. WEISS, C. A. WHITMER, H. C. TORREY and I. S. HSIANG, Physic. Rev. **72** (1947) 975; C. A. WHITMER, R. T. WEIDENER und D. R. WEISS, Physic. Rev. **73** (1948) 470; D. HALLIDAY and J. WHEATHLEY, Physic. Rev. **74** (1948) 1210 A.

¹⁰ P. W. ANDERSON und D. R. WEISS, Rev. mod. Physics **25** (1953) 209.

eine $\frac{1}{1+x^2}$ -Funktion statt an eine GAUSS-Kurve, die für diese Art der Verbreiterung kennzeichnend ist, und die mitunter sehr großen Werte der Halbwertsbreiten, die ohne eine solche Stoßdämpfung kaum zu verstehen wäre.

Das elektrische Feld beeinflusst nur das Bahnmoment des Elektrons und nicht das Spin-Moment⁸. Eine Asymmetrie der paramagnetischen Resonanzkurve wird verursacht durch die Wirkung des inneren elektrischen Kristallfeldes und durch das Vorhandensein von nicht aufgelösten Absorptionslinien. Dies gilt vor allem bei Untersuchungen von Kristallpulvern. Bei Verwendung von Einzelkristallen besteht die Möglichkeit, die Asymmetrie zu klären, wenn der Resonanzeffekt in verschiedenen Kristallrichtungen untersucht wird. Das Auftreten von Asymmetrien ist daher ein Zeichen dafür, daß für den g -Faktor eine Anisotropie im Kristall besteht.

Deshalb ist es zweckmäßig, in allen den Fällen, wo die Möglichkeit besteht, eine Untersuchung des g -Faktors an Einzelkristallen vorzunehmen. Jedoch lassen auch Messungen des g -Faktors an Pulvern weitgehende Schlüsse über die Wirkung der verschiedenen Einflüsse zu. So kann z. B. aus der Form der Absorptionslinie ein qualitativer Beweis für eine Austauschwechselwirkung erhalten werden.

Obwohl eine Untersuchung von Einzelkristallen eingehenderen Aufschluß verspricht als eine Untersuchung von Pulvern, wurden die vorliegenden Messungen an Pulvern gemacht, weil es auf diese Weise schneller möglich war, die Leistungsfähigkeit der gebauten Apparatur zu prüfen und einen Überblick zu bekommen, welche Substanzen sich für eine eingehendere Untersuchung eignen und besonders interessante Probleme aufweisen. Dazu kommt, daß es bei vielen Substanzen sehr schwer oder auch gar nicht möglich ist, Kristalle zu züchten, wie z. B. bei Substanzen wie „Berliner Blau“.

Experimentelle Methode und Apparatur

Im folgenden soll in kurzer Form ein Überblick über die experimentelle Methode und Apparatur gegeben werden. Eine eingehende Darstellung ist an anderer Stelle¹¹ gegeben worden.

Apparatur

Abb. 1 zeigt das Blockschema der Apparatur. Als Sender dient ein amerikanisches Klystron (RK) vom Typ 723/A/B, das einen Wellen-

¹¹ E. LUTZE, Z. angew. Physik 8 (1956) 64.

längenbereich von etwa 3,2 bis 3,8 cm überstreicht. Durch Änderung der Reflektorspannung wurde das Klystron mit einer Kippfrequenz von 50 Hz moduliert. Die Kippfrequenz wird gleichzeitig dem Oszillographen als Horizontalablenkungsspannung zugeführt. Die Energie des Klystrons wird über Hohlleiterelemente mit Dämpfungsgliedern

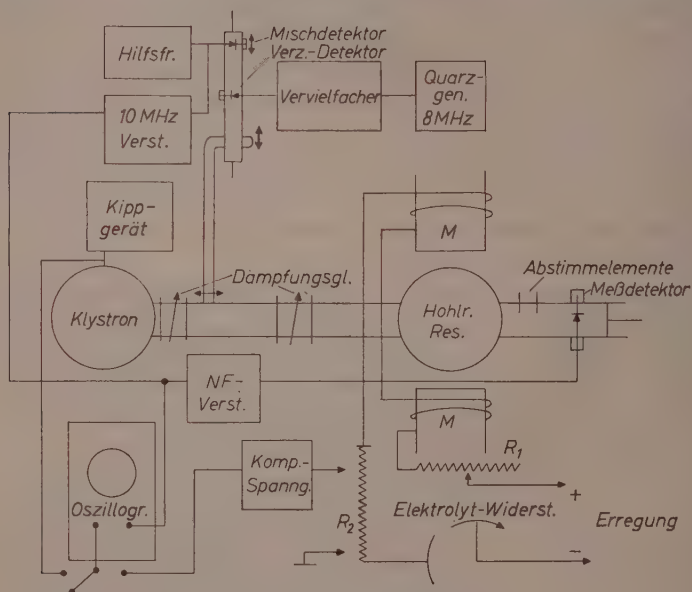


Abb. 1. Blockscheema der Apparatur

einem Hohlraumresonator zugeführt. An einer Meßleitung wird ein Teil der Hochfrequenzenergie entnommen zur Messung der Frequenz ν . Der Hohlraumresonator ist ein zylindrischer Durchgangsresonator und schwingt im H_{011} -Zustand. Die versilberten Innenflächen wurden sorgfältig bearbeitet, um möglichst geringe Verluste zu bekommen. In der Achse des Hohlraumresonators befindet sich die zu untersuchende Probe. In der Hohlraumleitung hinter dem Resonator befindet sich ein Kristalldetektor vom Typ 1 N 21. Die Ausgangsspannung des Detektors wird über einen Niederfrequenzverstärker NF dem Oszillographen zur Vertikalablenkung zugeführt.

Zur Messung der Frequenz wurde eine Normalfrequenzanlage gebaut. Die Ausgangsfrequenz liefert ein 8 MHz Quarzoszillator. Dieser

ist in einen doppelten Thermostaten eingebaut und zeigt eine Frequenzkonstanz von $2 \cdot 10^{-7}$. Durch einen Vervielfacher wird diese Frequenz mit Röhren bis auf eine Frequenz von 768 MHz gebracht. Durch einen Kristalldetektor-Vervielfacher wird dann die Frequenz auf 9216 MHz gebracht. Die durch Mischung dieser Frequenz mit der Frequenz des Klystrons entstehende Mischfrequenz von 10 MHz wird über einen selektiven Hochfrequenzverstärker ebenfalls dem Oszillographen zugeführt. Diese liefert zwei feste Frequenzmarken im Abstände von 20 MHz. Dieser Mischfrequenz wird außerdem noch eine Hilfsfrequenz eines Oszillators, der sich von 9,5 bis 55 MHz verändern läßt, überlagert. Dadurch erhält man wandernde Frequenzmarken, die den Zwischenraum zwischen den festen Frequenzmarken überstreichen.

Senkrecht zum hochfrequenten Magnetfeld ist das statische Magnetfeld angeordnet, dessen Feldstärke durch einen Elektrolytwiderstand variiert werden kann. An einem Widerstand im Erregerstromkreis des Magneten kann eine der Erregerstromstärke des Magneten proportionale Spannung abgegriffen und über eine Kompensationsspannung dem Oszillographen zur Horizontalablenkung zugeführt werden.

Die Messung der Magnetfeldstärke wurde mit einer Probespule durchgeführt und mit dem bekannten g -Faktor von Diphenyltrinitrophenyl-hydrazyl ($2,0036 \pm 0,0002$) geeicht. Dadurch wurde ein Meßfehler von $\pm 0,5\%$ erreicht.

Meßmethode

Die Messung des g -Faktors und der Absorption kann auf zweierlei Weise ausgeführt werden.

- a) Messung der magnetischen Resonanz durch Aufnahme der elektrischen Resonanzkurve des Hohlraumresonators.

Die Resonanzkurve des Hohlraumresonators, das ist Spannung des Meßdetektors als Funktion der Frequenz, wird zunächst am Oszillographen eingestellt. Nach Einschalten der festen Normalfrequenzmarken werden Klystron, Hohlraumresonator und Frequenzhub auf den günstigsten Wert eingestellt. Dann werden die wandernden Frequenzmarken eingeschaltet und die Stelle maximaler Intensität, sowie die Breite der Resonanzkurve bestimmt. Dann wird das Magnetfeld eingeschaltet und auf der absteigenden Kurve durch Verändern des Elektrolytwiderstandes die Stelle maximaler Absorption oder andere Feldstärken im Absorptionsbereich eingestellt. Hat man die eine der

wandernden Frequenzmarken auf die Spitze der Resonanzkurve eingestellt, so läßt sich sofort erkennen, ob während des Absorptionsvorganges eine Frequenzverschiebung eingetreten ist oder nicht. Durch Ausmessen der Resonanzkurve bei verschiedenen Feldstärken läßt sich so die magnetische Resonanzkurve punktweise aufnehmen.

- b) Direkte Darstellung und Messung der magnetischen Resonanzkurve.

Vor Beginn dieser Messung wird wie im vorigen Fall die Hohlraumresonanzkurve eingestellt und die Frequenz an der Spitze gemessen. Dann wird die Kippspannung, die die horizontale Ablenkung bewirkt, abgeschaltet und statt dessen die am Widerstand R_2 im Erregerstromkreis abgegriffene Spannung angelegt. Die Hohlraumresonanzkurve erscheint dann als senkrechter Strich auf dem Oszillographenschirm, wobei das obere Ende, also der Umkehrpunkt der Vertikalablenkung stets bei derselben vorher gemessenen Frequenz liegt. Ändert man jetzt den Elektrolytwiderstand, so läuft dieser senkrechte Strich seitwärts auf dem Oszillographenschirm mit einer Verschiebung proportional der Feldstärke des Magneten.

Zur genauen Zuordnung von Lage und Feldstärke wird die Rotation des Elektrolytwiderstandes unterbrochen und der Oszillograph schreibt dabei während der photographischen Aufnahme einen intensiven Strich. Dabei wird die genaue Stromstärke notiert. Dann folgt wieder eine Veränderung der Feldstärke durch Rotation des Elektrolytwiderstandes usw.

Als Maß für die Größe der Absorption wird dabei die Höhe der Resonanzspitze verwendet.

Auf diese Weise erhält man durch eine photographische Aufnahme ein Bild der magnetischen Resonanzkurve, das dann ausgemessen werden kann.

Nach der Aufnahme wird wieder — wie im Fall a) — die Hohlraumresonanzkurve eingestellt und geprüft, ob sich während der Messung die Resonanzfrequenz oder die Intensität geändert hat.

Diese Methode ist eine Vereinfachung gegenüber einer von WEIDNER und WHITMER¹² angegebenen Methode zur direkten Aufnahme der magnetischen Resonanzkurve.

Die angegebenen g -Faktoren wurden deshalb nach der Methode a) bestimmt, wenn die Genauigkeit der Methode b) nicht ausreichend war.

¹² R. T. WEIDNER und C. A. WHITMER, Rev. sci. Instruments **23** (1952) 75.

Messungen

Kupfersalze

Die Energieniveaus der paramagnetischen Ionen sind im Kristall stark beeinflußt durch das kristalline elektrische Feld, hauptsächlich verursacht durch die Dipolmomente der Kristallwassermoleküle. Der kristalline Starkeffekt spaltet die entarteten Energieniveaus der freien Ionen. Diese Aufspaltung ist behandelt in einer theoretischen Arbeit von KITTEL und LUTTINGER¹³. Diese Aufspaltung eines Einzelniveaus in Unterniveaus schafft die Möglichkeit für magnetische Dipolübergänge in einem hochfrequenten Feld, sogar auch in Abwesenheit eines äußeren statischen Magnetfeldes. Um den Einfluß dieser Kristallfelder auf die paramagnetischen Resonanzeffekte zu untersuchen, wurden Messungen des g -Faktors und Aufnahmen der Form der magnetischen Resonanzkurve an Cupri-Salzen vorgenommen. Die Substanzen wurden in dünne zylindrische Cellophanhüllen eingefüllt und an einem Trolitulstäbchen in die Achse des Hohlraumes eingeführt. Es wurde zunächst $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gemessen. Dann wurde durch Wärmebehandlung das Kristallwasser bis auf $3 \text{H}_2\text{O}$ ausgetrieben. Die Messung von CuSO_4 mit $1 \text{H}_2\text{O}$ und völlig entwässert steht noch aus.

Ferner wurde Kupfertetraminsulfat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ untersucht. Hier ist das Cupri-Ion mit 4 Ammoniakmolekülen zu einem stark basischen Komplex verbunden. Das $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde dann mehrere Stunden auf 100°C erhitzt, wobei eine Verfärbung eintrat. Da bei 90°C der Dampfdruck des NH_3 eine Atmosphäre beträgt, ist anzunehmen, daß bei dieser Behandlung ein Teil des Ammoniaks austritt.

Die Ergebnisse an CuSO_4 zeigen: Der Wert des g -Faktors für maximale Absorption hat sich bei CuSO_4 innerhalb der Fehlergrenzen der Messungen ($\pm 1\%$) bei der Entwässerung nicht geändert, dagegen die Form der Kurven. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zeigt eine Restabsorption nach größeren Feldstärken im gemessenen Bereich und die Andeutung einer Struktur bei 3200 G . Der gemessene Wert bei g beträgt 2,19. CUMMEROW und Mitarbeiter¹⁴ fanden bei $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ den gleichen Verlauf und g -Wert.

Nach der Entwässerung zeigt die magnetische Resonanzkurve keine Andeutung einer Struktur mehr. Die Unsymmetrie ist geringer und

¹³ C. KITTEL and J. M. LUTTINGER, *Physic. Rev.* **73** (1948) 162.

¹⁴ R. L. CUMMEROW, D. HALLIDAY and G. B. MOORE, *Physic. Rev.* **72** (1947) 1233.

die Restabsorption zeigt sich nach kleineren Feldstärken hin. Die Kurve reicht nur bis zu Feldstärken von 2500 Γ hinab. Dem Verlauf nach zu schließen, könnte bei Feldstärke 0 noch Absorption vorhanden sein.

$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Abb. 2. Oszillogramm) und Abb. 3 (ausgewertete Kurven) zeigt maximale Absorption bei 3150 Γ , eine sehr

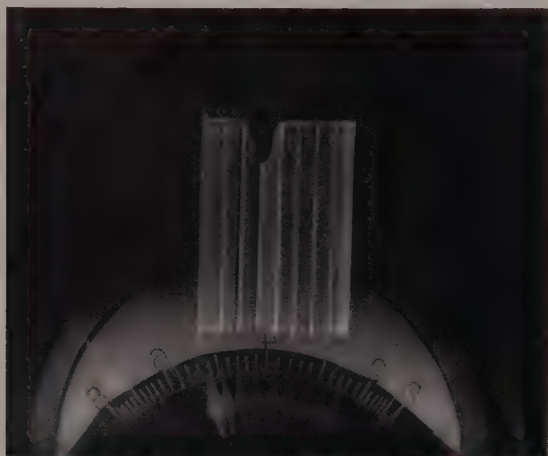


Abb. 2. Oszillogramm: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

unsymmetrische Resonanzkurve und Andeutung einer Struktur bei 3200 Γ . Die Absorption klingt nach größeren und kleineren Feldstärken zu Seiten des Resonanzmaximums auf 0 ab.

Nach der Wärmebehandlung zeigt die magnetische Resonanzkurve einen breiteren Verlauf. Die Andeutung einer Struktur ist verschwunden. Nach der Seite der kleineren Feldstärke hin verläuft die Kurve flacher, die Unsymmetrie ist geblieben und es zeigt sich eine Restabsorption nach Werten kleiner Feldstärken hin. Der gemessene Wert des g -Faktors beträgt hier vor der Wärmebehandlung 2,09, nachher 2,07 an der Stelle maximaler Absorption. Die Abweichung der beiden Werte für die absolute Messung des g -Faktors liegt zwar in der Fehlergrenze ($\pm 1\%$), jedoch ist für die relative Genauigkeit beider Werte eine Differenz feststellbar.

Die Anzeichen für eine Struktur der Resonanzkurve in Kupfersulfatpulver verschwinden bei Messungen an Einzelkristallen, bei CuSO_4 in allen Richtungen, bei $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nur in zwei Richtungen¹⁴. Unsere Messungen zeigen, daß bei den zwei untersuchten

Salzen die Struktur der Resonanzkurve mit der Entwässerung bzw. Entfernung des (NH_3) auch bei Substanzen in Pulverform verschwindet.

Die Resonanzkurve in Pulvern stellt eine Mittelung über alle Richtungen der Kurven für einen Einzelkristall dar. Wenn keine Austausch- koppelung zwischen den zwei Cu^{++} -Ionen in der Einheitszelle des

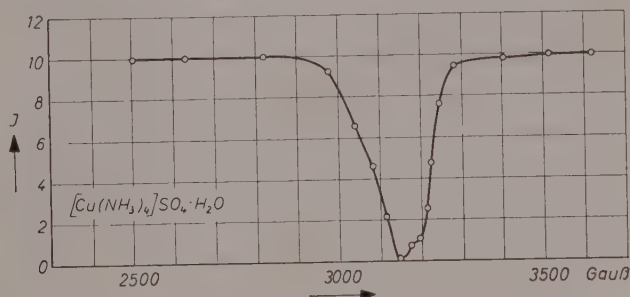


Abb. 3. Absorptionskurve: $Cu(NH_3)_4SO_4 \cdot H_2O$

Kristalles vorhanden wäre, würde bei dem Cu^{++} -Ion die Pulverabsorptionskurve sich von den Feldstärkewerten für $g = 2,38$ bis $g = 2,05$ erstrecken¹⁵. Die Spitze der Resonanzkurve würde dann bei einem Wert von $g = 2,05$ liegen. Besteht jedoch eine starke Austausch- koppelung, so wäre kein g -Wert größer als $g = 2,05$ zu erwarten. In diesem Falle würde sich die Resonanzkurve innerhalb des Bereiches der Feldstärke H für $g = 2,245$ bis $g = 2,05$ erstrecken mit einem Maximum in der Nähe des Wertes für $g = 2,245$. Die Werte, die an $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ gemessen sind, entsprechen der Vorstellung einer starken Austausch- koppelung.

Wir beobachten eine Verbreiterung unserer Resonanzkurven bei beiden untersuchten Salzen nach der Wärmebehandlung und eine Rest- absorbtion nach kleineren Feldstärken hin, d. h. also, nach Werten von g hin, die größer als $g = 2,05$ sind. Inwieweit diese Verbreiterung nach den theoretischen Vorstellungen zu deuten sind, steht noch aus.

Nickelsalze

FORREST und Mitarbeiter¹⁶ haben 13 Nickelsalze bei den Frequenzen 20 000 MHz bis 30 000 MHz und bis zu Feldstärken von 15 000 G unter- sucht und fanden nur bei Nickelhexamindibromid $[Ni(NH_3)_6] Br_2$ einen

¹⁵ R. D. ARNOLD and A. KIP, Physic. Rev. **75** (1949) 1199.

¹⁶ W. FORREST, W. LANCASTER and W. GORDY, J. chem. Physics **19** (1951)

kleinen Effekt. Wir untersuchten von diesen Substanzen $NiCO_3$ und $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ und $[Ni(NH_3)_6]Br_2$ und konnten 9216 MHz und Feld-

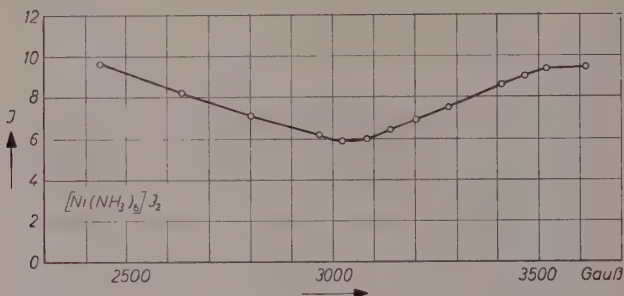
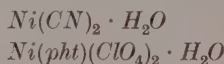
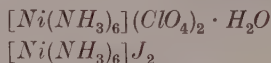


Abb. 4. Absorptionskurve: $[Ni(NH_3)_6]J_2$

stärken bis 4500 G auch nur bei dem Bromid einen Effekt finden. Um weitere Grundlagen zu schaffen, untersuchten wir noch folgende Nickelverbindungen unter den gleichen Bedingungen:



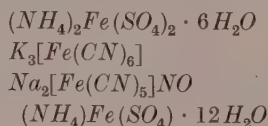
ohne einen Resonanzeffekt zu finden. Dagegen gaben



einen Resonanzeffekt. Die Resonanzkurve für das Letzte zeigt die Abb. 4, die gemessenen g -Werte die Tab. 1. In dieser Tabelle sind auch die Werte von FORREST und Mitarbeitern für die Substanzen eingetragen, die von ihnen gemessen sind. Die Resonanzkurven zeigen eine große Breite. In der Tab. 2 sind die Substanzen eingetragen, die keinen Resonanzeffekt zeigen.

Eisenverbindungen

Zur Orientierung wurden zunächst die Eisensalze



untersucht. Ein Resonanzeffekt zeigte sich nur bei der letztgenannten Substanz. Der g -Wert ist in der Tab. 1 eingetragen. Für $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ fand auch FORREST keinen Effekt.

Zur Klärung einer alten Frage über die Konstitution der Verbindungen „Berliner Blau“ und „Turnbullblau“ wurden diese Substanzen

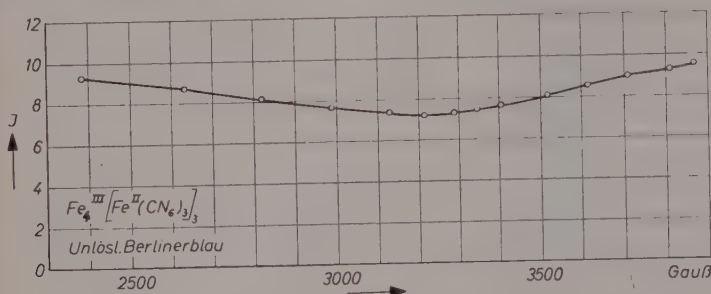


Abb. 5. Absorptionskurve: Unlösliches „Berliner Blau“

als in Wasser löslich und unlöslich untersucht. Die chemischen Formulierungen lauten:

Unlösliches „Berliner Blau“ $Fe_4^{III} [Fe^{II} (CN)_6]_3 \cdot H_2O$

Unlösliches „Turnbullblau“ $Fe_3^{II} [Fe^{III} (CN)_6]_2$

Formulierung ist nicht geklärt¹⁷,

und

Lösliches „Berliner Blau“ $KFe^{III} [Fe^{II} (CN)_6]$

Lösliches „Turnbullblau“ $KFe^{II} [Fe^{III} (CN)_6]$,

wobei angenommen ist, daß je nach der Herstellungsweise das zweiwertige Fe außen, das dreiwertige im Komplex sitzt oder umgekehrt und die Frage besteht, ob sich diese Substanzen überhaupt unterscheiden.

Die Resonanzkurven für unlösliches „Berliner Blau“ zeigt Abb. 5. Der g -Wert ist in der Tab. 1 eingetragen. Das unlösliche „Turnbullblau“ zeigt keinen Resonanzeffekt. Die erste davon untersuchte Probe zeigte eine starke dielektrische Dämpfung, die jedoch nach nochmaliger Auswaschung auf Elektrolytfreiheit verschwand. Die beiden löslichen Verbindungen lassen vielleicht andeutungsweise einen sehr

¹⁷ Vgl. H. I. EMÉLÉUS und I. S. ANDERSON, Probleme der Anorganischen Chemie, Springer, Heidelberg, 1954.

Tabelle 1. Übersicht über die gemessenen g -Werte und die beobachteten Kurvenformen

	Frequenz MHz	Max. Absorpt. Gauß- Methode		g-Faktor- Methode		FORREST u. Mit- arbeiter	Form der Kurve
		1	2	1	2		
<i>Cu</i>							
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	9212,76	3000	2990	2,19	2,20	2,19	unsym., Restabsorption bei gr. Feldstärken
$CuSO_4 \cdot 3 H_2O$	9212,73	3010	2990	2,19	2,20		unsym., Max. Andeutung bei 3160 Gauß, verschw. Restabsorption b. kl. Feldstärken
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	9215,53		3150		2,09	2,07	unsym., Max. Andeutung bei 3200 (Gauß
$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ auf 100° C erhitzt.	9213,32	3180	3170	2,07	2,07		unsym., Max. Andeutung verschw. Rest- absorption b. kl. Feldstärken
<i>Ni</i>							
$[Ni(NH_3)_6]ClO_4$	9215,21		3030		2,17		Res. Kurve sehr breit, kl. Effekt, (Gaußform
$[Ni(NH_3)_6]Br_2$	9214,31		3040		2,16	2,14	" " " " " " , spitze Form
$[Ni(NH_3)_6]J_2$	9214,26		3070		2,14		" " " " " " , Gaußform Restabsorption bei großen Feldstärken
<i>Fe</i>							
$Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	9210,01		3340		1,97	1,99	unsym. Res. Kurve breit, stumpfe Form
$FeIII[FeII(CN)_6]_3$			3200		2,06		Res. Kurve breit, Restabsorption bei kl. Feldstärken
unlösliches Berliner Blau							Kein Effekt
<i>Fe₂</i>							
$Fe_2II[FeIII(CN)_6]_2$							Kein Effekt
unlösliches TURNBULL-Blau							Kein Effekt
$KFeIII[FeII(CN)_6]$	9213,51						Kein Effekt
lösliches Berliner Blau	9213,81						Kein Effekt
$KFeII[FeIII(CN)_6]$	9214,16						Kein Effekt
lösliches TURNBULL-Blau							
$FeFe_3 \cdot 4,5 H_2O$	9213,50		3300		1,99	2,02	
$MnSO_4 \cdot 4 H_2O$	9213,50		3290		2,00	2,00	
O-Radikal (MÜLLER)						1,99	

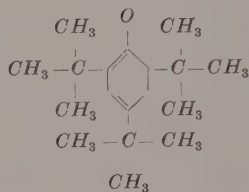
breiten Resonanzeffekt erkennen, wie aus dem Vergleich mit der aufgenommenen Kurve Vertikalauslenkung am Oszillographen als Funktion des Magnetfeldes erkennbar ist. Bei der z. Z. erreichten Nachweisempfindlichkeit läßt sich jedoch noch keine eindeutige Aussage machen. Dagegen besteht zwischen den beiden zuerst genannten unlöslichen Präparaten ein eindeutiger Unterschied.

O-Radikal

Von Herrn Prof. MÜLLER, Tübingen, wurden zwei Proben eines freien *O*-Radikals mit verschieden starker Anreicherung der Probe zur Bestimmung des *g*-Faktors eingesandt. Beide Proben ergaben für *g* den Wert 1,99. Die Absorptionskurve zeigt im Oszillogramm die Abb. 6. Die Kurve ist sehr schmal. Die Halbwertsbreite der zweiten beträgt ca. 13 Gauß. Die Absorption ist sehr stark. Die Substanzen zersetzen sich sehr schnell (trotz luftfreien Abschlusses) und schon nach einer Woche ist die Absorption auf ca. 30% abgesunken. Die Konstitutionsformel lautet:



Abb. 6. Oszillogramm:
O-Radikal



Das Präparat zeigt eine starke Restabsorption bei kleinen Feldstärken. R. S. CODRINGTON und Mitarbeiter¹⁸ fanden Absorptionslinien bei freien organischen Radikalen im Gebiet von 15 MHz bei sehr kleinen Feldstärken (2 bis 0,3 Gauß). Es wäre interessant, festzustellen, ob auch bei dem hier vorliegenden *O*-Radikal eine Absorption bei so niederen Frequenzen vorliegt.

¹⁸ R. S. CODRINGTON, J. D. OLDE and H. C. TORREY, Rutgers University 1954.

Tabelle 2. Verbindungen, bei denen keine Resonanzabsorption beobachtet werden konnte

$(NH_4)_2Fe^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	$Na_2[Fe(CN)_5]NO$
$Ni(CN)_2 \cdot H_2O$	$Ni(C_5H_5)_2$ Di-cyclopentadienyl-nickel (grün) ¹⁹
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	$Cr(C_5H_5)_2$ „ „ „ -chrom (rot)
$Ni(pht)(ClO_4)_2 \cdot H_2O$	$Fe(C_5H_5)_2$ „ „ „ -eisen (orange)
$NiCO_3$	$Mg(C_5H_5)_2$ „ „ „ -magnesium (weiß)
$K_3[Fe(CN)_6]$	$Fe(C_5H_5)_2 \cdot 3J$ „ „ „ -eisenrijodid (schwarz)

Teil II

Quantitative Messung der Suszeptibilität aus der Absorption der paramagnetischen Resonanzkurve

Von CUMMEROW²⁰ wird ein Weg angegeben zur Berechnung der Suszeptibilität aus der gemessenen paramagnetischen Resonanzkurve. Die magnetische Suszeptibilität des Wechselfeldes ist eine komplexe Größe. Es ist

$$\chi = \chi' - j\chi''.$$

CORTER und KRONIG²¹ geben nun folgende Beziehung an:

$$\chi' = \frac{2}{\pi} \int_0^{\nu} \frac{\chi'' d\nu}{\nu}.$$

Experimentell kann aber χ'' nur als Funktion des Magnetfeldes bei konstanten ν bestimmt werden. Daher ist die obere Beziehung nicht ohne weiteres verwendbar. Es ist jedoch eine Auswertung möglich, die allerdings nur für schmale Absorptionslinien gültig ist. Wir werden aber im folgenden sehen, daß dieser Weg auch für breite Resonanzlinien zu brauchbaren Ergebnissen führt. Wenn wir nur die magnetischen Wirkungen betrachten, so können wir annehmen, daß die Absorptionskurve näherungsweise die Verteilung der inneren Felder bei verschiedenen äußeren Feldern darstellt. Gesucht ist jedoch die Verteilung der inneren Felder für ein festes äußeres Feld entsprechend dem Wert H_0 für das Absorptionsmaximum. Wir stellen uns eine solche Verteilung näherungsweise her, indem wir jede Ordinate der Absorptionskurve mit dem Verhältnis $\frac{H}{H_0}$ multiplizieren.

¹⁹ Herrn Dr. E. D. FISCHER (Anorg.-chem. Lab. der T. H. München) danke ich für die Herstellung der Di-cyclopentadienyl-Verbindungen.

²⁰ R. L. CUMMEROW, D. HALLIDAY and G. B. MOORE, Physic. Rev. **72** (1947) 1233.

²¹ C. J. CORTER and R. DE L. KRONIG, Physica **3** (1936) 1009.

Benützen wir dann die Resonanzbedingung

$$h\nu = g\beta H$$

in der differentiellen Form

$$\frac{d\nu}{\nu} = \frac{dH}{H},$$

so ergibt sich

$$\chi = \frac{2A}{\pi H_0},$$

wobei A die Fläche unter der Absorptionskurve ist und H_0 die Feldstärke des statischen Magnetfeldes bedeutet.

Entsprechend unserer obigen Annahme, daß wir nur magnetische Wirkungen betrachten, ist es notwendig, Größen zu finden, die nur von dem untersuchten Salz und den unabhängigen Variablen wie Frequenz, statisches Magnetfeld und der Absorption, dem imaginären Teil der Suszeptibilität abhängen.

Die direkt aufgenommene Resonanzkurve ist bestimmt durch die Verluste

1. des Hohlraumes,
2. des Salzes als Dielektrikum,
3. des Salzes als magnetische Substanz.

Wir müssen also die unter 1. und 2. genannten Verluste in Abrechnung bringen und eine Absorptionskurve gewinnen, die nur die magnetischen Verluste enthält.

χ'' ist proportional der magnetischen Energieabsorption. Es wird gesetzt

$$M = 2\pi N \chi'' \nu (\tilde{H}_{0p}^2). \quad (1)$$

Dabei ist: N die Zahl der Ionen der Substanz

(\tilde{H}_{0p}^2) das Quadrat des Mittelwertes des magnetischen Feldes im Volumen, das die Substanz im Resonator einnimmt.

Die Messung des magnetischen Verlustes ist, wie oben gesagt, abhängig vom elektrischen Verlust.

(\tilde{H}_{0p}^2) und M sind nicht direkt meßbar. Es müssen also Größen gesucht werden, die in die Messung eingehen und mit (\tilde{H}_{0p}^2) und M zusammenhängen.

Dazu wird der Wert Q_m gewählt. Q ist der „Güte“-faktor und gleich

$$Q = \frac{1}{d} = \frac{\omega L}{r}$$

(das ist die in der Wechselstromtechnik übliche Bezeichnung).

Die Definition von Q_m ist

$$Q_m = \frac{2 \pi \text{ aufgespeicherte Energie im Resonator}}{\text{Verlustenergie pro } \omega} \quad (2)$$

also

$$Q_m = \frac{\omega (\text{aufgespeicherte Energie})}{M} \quad (3)$$

Die aufgespeicherte Energie ist

$$(\text{aufgespeicherte Energie}) = \frac{\tilde{H}_0^2 \cdot V}{4 \pi} \quad (4)$$

Dabei ist V das Volumen des Resonators.

Also ist nach (1) (3) (4)

$$Q_m = \frac{V (\tilde{H}_0^2)_v}{4 \pi (\tilde{H}_0^2)_p} N \chi'' \quad (5)$$

Q_m wird jedoch nicht direkt gemessen, sondern

$$Q_{(e+m)} = Q_{ges}.$$

Der elektrische Verlust Q_e kann jedoch gesondert gemessen werden. Es gilt nun:

$$\frac{1}{Q_{ges}} = \frac{1}{Q_e} + \frac{1}{Q_m}.$$

Da

$$Q_e = \frac{\omega L}{r_e} \quad Q_m = \frac{\omega L}{r_m} \quad \omega L = 1$$

also

$$\begin{aligned} \frac{1}{Q_e} &= r_e & \frac{1}{Q_m} &= r_m & \frac{1}{Q_{ges}} &= r_e + r_m \\ \frac{Q_e}{Q_{ges}} &= \frac{r_e + r_m}{r_e} = 1 + \frac{r_m}{r_e} \\ \frac{Q_e}{Q_{ges}} - 1 &= \frac{r_m}{r_e} & \frac{Q_m}{Q_{ges}} &= \frac{r_e}{r_m} = \frac{1}{\frac{Q_e}{Q_{ges}} - 1} \end{aligned}$$

und schließlich

$$Q_m = \frac{Q_e}{\frac{Q_e}{Q_{ges}} - 1} \quad (6)$$

Gleichung (5) in Verbindung mit (6) liefert dann

$$\chi = \frac{V \frac{(\tilde{H}_0^2)}{(\tilde{H}_0^2)_v} V \left[\left(\frac{P_e}{P_m} \right)^{1/2} \quad 1 \right]}{4 \pi N Q_e} \quad (7)$$

wobei P_e und P_{em} die Ausschläge am Oszillographen sind bei elektrischem Verlust allein und bei elektrischem und magnetischem Verlust zusammen, also während der paramagnetischen Absorption.

$$\text{Messung von } Q_e \text{ und } \frac{Q_e}{Q_{ges}} = \left(\frac{P_e}{P_{em}} \right)^{1/2}$$

Zur gleichmäßigen Verteilung des zu untersuchenden Salzes wurden bestimmte Gewichtsmengen mit $BaSO_4$, das keinen paramagnetischen Effekt zeigt, gemischt und in ein Cellophangefäß gefüllt. Dadurch wird erreicht, daß die Substanz immer das gleiche Volumen im Resonanzraum einnimmt. Die Substanz wird dann in den Resonanzraum gebracht und die Resonanzkurve des Resonators aufgenommen. Zur Berechnung von Q_e aus der Halbwertsbreite der Resonanzkurve muß aber noch die Energieverteilung der Schwingkurve des Klystrons berücksichtigt werden; denn es zeigt sich, daß an der Stelle der festen Frequenzmarken, deren Abstand etwa der Breite der Resonanzkurve entspricht, die Energie des Klystrons um ca. 20% abgefallen ist. Also wurde zunächst die Resonanzkurve ausgewertet und die Halbwertsbreite aus

$$\frac{1_v}{2 v_0}$$

bestimmt und dann mit den Werten des Energieausfalles aus der Klystron-Schwingkurve korrigiert.

Für die Bestimmung der Dämpfung bei der magnetischen Resonanzabsorption wird das Verhältnis

$$\frac{Q_e}{Q_{ges}}$$

aus

$$\frac{P_e}{P_{em}} = \frac{J_{re}^2}{J_{rem}^2} = \frac{R_{em}^2}{R_e^2} = \frac{Q_e^2}{Q_{ges}^2}$$

gemessen. Also ist

$$\frac{R_{em}}{R_e} = \sqrt{\frac{P_e}{P_{em}}} = \frac{Q_e}{Q_{ges}}$$

Detektoreichung

Der Detektor wurde zur Eichung längs einer Meßleitung entlang geschoben. Die Spannung, die bei der Verschiebung des Detektors auftritt, ändert sich sinus-förmig mit der Wellenlänge. Die Detektorspannung wird über die gesamte Verstärkeranlage, wie sie auch zur Messung der Absorption verwendet wird, den Vertikalplatten des Oszillographen zugeführt. Gleichzeitig damit und proportional der Verschiebung an der Meßleitung wird eine an einem Widerstand abgegriffene Spannung den Horizontalplatten des Oszillographen zugeführt. Der Ausschlag des Oszillographen zeigt also an der Horizontalablenkung $x = k\lambda \left(h = 0 \text{ bis } n\frac{\lambda}{2} \right)$. Die Vertikalauslenkung ist proportional der zu jedem x gehörigen Detektorspannung. Die Eichkurve des Detektors ließ sich als eine \sin^2 -Kurve darstellen, mit hinreichender Genauigkeit entsprechend der Meßgenauigkeit.

Es wurde außer dem Meßdetektor noch ein zweiter Detektor geprüft, der die gleiche Kennlinie zeigt, so daß vor jeder Messung die Eichung geprüft werden kann, ohne den Meßdetektor herauszuschrauben.

Abschätzung von $\frac{(\tilde{H}_0^2)_v}{(\tilde{H}_0^2)_p}$

Für die Abschätzung von $\frac{(\tilde{H}_0^2)_v}{(\tilde{H}_0^2)_p}$ wurde die Magnetfeldverteilung von H_z im Hohlraum benutzt, die durch eine BESSEL-Funktion gegeben ist, entsprechend dem verwendeten Schwingzustand. Im Hohlraum wird die Komponente H_z in unserem Falle durch eine Fläche begrenzt, die durch die Kurve

$$J_0 \left(7,7 \frac{r}{d} \right)$$

entsteht, wenn man sie um die Rohrachse rotieren läßt. J_0 ist die BESSEL-Funktion, r der Abstand von der Mitte, d der Durchmesser des Hohlraumes.

Die Fläche wurde integriert und aus den Flächenstücken die Mittel $(\tilde{H}_0)_r$ und $(\tilde{H}_0)_p$ bestimmt. $(\tilde{H}_0)_v$ ist das Mittel über den gesamten Hohlraum, $(\tilde{H}_0)_p$ über den Raum, den die Probe-Substanz einnimmt.

χ'' -Kurven

Die nach der Beziehung (7) berechneten χ'' -Werte wurden dann als Funktion der Feldstärke in ein Diagramm eingezeichnet. Wir bezeich-

nen die so gewonnenen Kurven im folgenden als χ'' -Kurven. Die Flächen, die von diesen Kurven und der Abszissenachse eingeschlossen werden, sind die in der Beziehung 1 mit A bezeichneten Absorptionsflächen. Ihre Integration erfolgt nach der arctg-Formel

$$A \int_0^{+\infty} \frac{dx}{1 + c^2 x^2} = \frac{A}{C} \frac{\pi}{2}$$

die sich in der Form

$$y = \frac{1}{1 + c^2 x^2}$$

wie später noch gezeigt werden soll, darstellen lassen, wobei für $y = \frac{1}{2}$; $x = \frac{1}{c}$ ist, also aus der Halbwertsbreite der Kurve bestimmt wird.

Diese χ'' -Kurven stellen also Resonanzkurven dar, die nur die magnetischen Verluste enthalten.

Die untersuchten Substanzen

Es wurden untersucht:

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	vom Gewicht	0,9	0,6	0,3 gr.
$FeF_3 \cdot 4,5H_2O$	„ „	0,7	0,5	0,3 gr.
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	„ „	0,9	0,6	0,3 gr.
		0,8	0,4	0,2 gr.

Bei $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ war die magnetische Resonanzkurve so schmal, daß sich ein großer Bereich des H -Feldes unterhalb und oberhalb des Resonanzbereiches darstellen ließ.

Bei $FeF_3 \cdot 4,5H_2O$ reicht der darstellbare Magnetfeldbereich gerade zur Wiedergabe der R -Kurve aus.

Bei $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ war die Breite der R -Kurve so groß, daß die Änderung der magnetischen Feldstärke nicht zur Darstellung der ganzen Kurve ausreichte.

Da so hohe Magnetfelder, daß sich keine Absorption mehr zeigte, nicht erreichbar waren, wurden Nullmarken der Gesamtablenkung auf die gleichen Platten gedruckt. Es wurde dabei so vorgegangen: An dem Widerstand im Magnetstromkreis, an dem Spannung für die Horizontalablenkung des Oszillographen abgegriffen wurde, wurde vorher eine Spannung angelegt, die eine gleiche Verschiebung am Oszillographen bewirkte. Diese Auslenkungen wurden photographiert. Dann wurde die Hilfsspannung abgeschaltet und die R -Kurve wie gewöhnlich auf die gleiche Platte photographiert.

Diese Maßnahme war auch deshalb nötig, weil sich bei einigen Aufnahmen gezeigt hatte, daß das Bild der auf dem Oszillographen verschobenen Ausschläge ein Trapez statt ein Rechteck zeigte. Durch geeignete Erdungsmaßnahmen wurde der Trapezeffekt bis auf etwa 1% herabgedrückt. Dieser Rest wurde bei der Auswertung der Aufnahme berücksichtigt.

Die Ergebnisse der Messungen und Kritik

Die Ergebnisse der Messungen aller auf quantitative Absorption untersuchten Substanzen und Substanzmengen sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Als Beispiele sind in Abb. 7 ein Oszillogramm von



Abb. 7. Oszillogramm: $(MnSO_4 \cdot 4H_2O)$ (0,9 gr)

0,9 gr $MnSO_4$, in Abb. 8 die ausgewertete Absorptionskurve für 0,9 gr $MnSO_4$ und in Abb. 9 die zugehörige χ'' -Kurve wiedergegeben. Tab. 4 gibt die von anderen Autoren gemessenen statischen χ_{Mol} Werte an.

Als $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ wurde ein Präparat der Firma Merck (p. a.) verwendet, das $FeF_3 \cdot 4,5H_2O$ wurde im Anorg.-chem. Lab. der T. H. hergestellt²², und die Absorptionsproben $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ einer mehrfachen Umkristallisation im Institut unterzogen. Bei Betrachtung der Tabelle sieht man, daß sowohl die Größen der Absorptionsflächen, die ja propor-

²² Für die Herstellung der Proben danke ich Herrn Dr. KRAKKAI vom Anorg.-chem. Lab.

tional χ sind, wie auch die Relaxationszeiten große Abweichungen vom Mittelwert zeigen. Es zeigt sich besonders bei den Messungen von $MnSO_4$. $MnSO_4$ ist stark hygroskopisch. Um den Einfluß des Wasser-

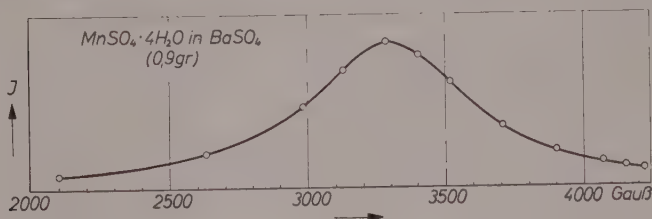


Abb. 8. Absorptionskurve: $(MnSO_4 \cdot 4H_2O)$ (0,9 gr)

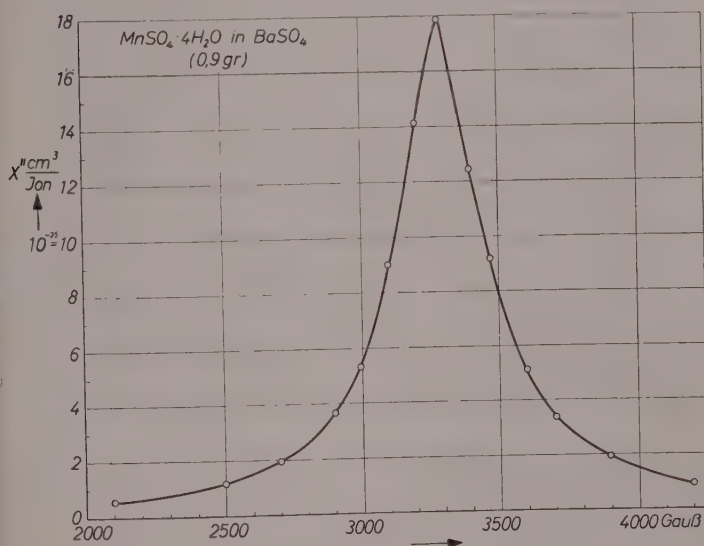


Abb. 9. χ'' -, Kurve $(MnSO_4 \cdot 4H_2O)$ (0,9 gr)

gehaltes festzustellen, wurde deshalb ein Teil der Proben so verwendet, wie sie aus dem gelieferten Präparat entnommen wurden, ein Teil drei Wochen in einem Exsikkator unter Chlorkalzium getrocknet, ein Teil mehrere Stunden unter einem Wasserdampfdruck von 16 mm Hg aufbewahrt. Es zeigte sich, daß ein Einfluß dieser Behandlung nicht

feststellbar war bei der Messung des g -Faktors (wenigstens nicht innerhalb der Meßgenauigkeit), daß dagegen ein deutlicher Einfluß sich bei der Bestimmung der Halbwertsbreite zeigte. Da der Wassergehalt der Proben, entsprechend der Behandlung, nur verhältnismäßig wenig

Tabelle 3. *Ergebnisse der Messungen der quantitativen Resonanzabsorption*

Nr.	Menge gr.	in Gauß in sec·10 ⁹ aus der χ''-Kurve			Q	F = $\frac{A\pi}{2c}$
		$g = \Delta\frac{1}{2}$	$\tau' = \frac{1}{\Delta\frac{1}{2}\nu}$	$\tau = \frac{1}{\Delta\frac{1}{2}\omega} \cdot 10^{10}$		
<i>MnSO₄ · 4H₂O in BaSO₄</i>						
121	0,9	200	1,8	2,84	2830	112,5
124	0,6	180	2,0	3,2	2780	90,3
118	0,3	170	2,1	3,3	2250	135,0
131	0,8	260	1,4	2,2	2150	122,5
134	0,4	215	1,7	2,7	2280	87,2
137	0,2	185	1,9	3,1	2530	81,0
140	0,8	235	1,5	2,4	1570	125,5
141	0,8	255	1,4	2,2	1570	139,0
143	0,8	345	1,0	1,65	1733	134,5
<i>FeF₃ · 4,5H₂O in BaSO₄</i>						
114	0,7	190	1,9	2,95	1190	54,3
111	0,5	175	2,0	3,25	1210	69,2
108	0,3	210	1,7	2,7	1270	63,0
<i>CuSO₄ · 5H₂O in BaSO₄</i>						
101	0,9	110	3,3	5,3	1670	8,30
102	0,6	145	2,5	4,0	1560	13,65
103	0,3	135	2,7	4,3	1470	11,90

Tabelle 4. *Statisch gemessene Suszeptibilitäten (χ_0 -Werte)*

Substanz	Temp. abs.	$\frac{\text{cm}^3}{\chi_0 \text{ Mol}}$	Autor
<i>CuSO₄ · 5H₂O</i>	291°	$1475 \cdot 10^{-6}$	DE HAAS und GORTER, Commun physic. Lab. Univ. Leyden 210 d FEYTIS C. R. 152 (1911) 708
<i>FeF₃ · 3H₂O</i>	291°	$7899 \cdot 10^{-6}$	
<i>FeF₃ · 4,5H₂O</i>	291°	$7970 \cdot 10^{-6}$	
<i>MnSO₄ · 4H₂O</i>	291°	$15150 \cdot 10^{-6}$	OMUS K. u. OSTERHUIS E. Commun physic Lab. Univ. Leyden 129 b Messungen von LECHNER im Institut
<i>MnSO₄ · 4H₂O</i>	291°	$15150 \cdot 10^{-6}$	

verschieden sein dürfte, erscheint es berechtigt, einen Mittelwert aus allen Proben zu bilden.

Es ist zu bedenken, daß das Ziel dieser Untersuchungen war, festzustellen, ob diese Methode dazu geeignet ist, χ -Werte und damit magnetische Momente zu messen, da bisher nur wenig Erfahrungen darüber vorliegen. Weitere Untersuchungen müßten mit Substanzen völlig eindeutigen Wassergehaltes durchgeführt werden, am besten durch eine quantitative chemische Analyse sofort nach der Messung.

Die Abweichungen der Messungen bei FeF_3 sind wesentlich geringer, wie aus den angegebenen Werten hervorgeht.

Die Abweichungen der Werte von $CuSO_4$ untereinander haben andere Gründe als bei $MnSO_4$. Da die Absorption von Kupfersulfat nur etwa 10% der Werte für Mangansulfat und Eisenfluorid beträgt, macht sich hier der Einfluß der Meßgenauigkeit der Apparatur bemerkbar, die während der Messungen nicht geändert werden konnte.

Als weiterer Fehler für alle durchgeführten Messungen geht noch die Inhomogenität des Magnetfeldes ein. Das Feld ist sehr inhomogen, da der Abstand der Pole von fast gleicher Größe wie der Durchmesser war. Durch Feldmessungen wurde festgestellt, daß sich das Magnetfeld innerhalb des Raumes, den die Probe einnimmt, um $\pm 1\%$ ändert. Bei der Durchführung der vorliegenden Messungen wurde darauf geachtet, daß die Proben alle das gleiche Volumen einnahmen und immer an der gleichen Stelle des statischen Magnetfeldes saßen. Um den Einfluß der Inhomogenität zu untersuchen, müßten Messungen mit verschiedenen großen Volumina bei gleichen Substanzmengen durchgeführt werden. Tab. 5 zeigt die Ergebnisse der Mittelwerte für das Verhältnis der Absorptionsflächen (χ'' -Flächen) und die statisch gemessenen χ_0 Mol-Werte.

Tabelle 5. Verhältnisse der mit den paramagnetischen Resonanzverfahren bestimmten Absorptionsflächen und Verhältnisse der χ_0 -Werte

Substanzen	Verhältnis d. Flächen $\frac{F_{x1}}{F_x^2}$ (Mittelwert)	Verhältnis d. χ_0 Mol $\frac{\chi_{01}}{\chi_{02}}$
$\frac{FeF_3 \cdot 4,5 H_2O}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$	5,87	5,4
$\frac{MnSO_4 \cdot 4H_2O}{CuSO_4 \cdot 5H_2O}$	10,8	10,3
$\frac{MnSO_4 \cdot 4H_2O}{FeF_3 \cdot 4,5 H_2O}$	1,84	1,9

Cummerow
12,5

Da nach dem oben Geschilderten die Messungen nur einen ersten orientierenden Wert haben, ist das Ergebnis durchaus befriedigend. Erst durch weitere ausgedehnte Messungen wird es möglich sein, die Fehlergrenzen herabzusetzen.

Die Relaxationszeiten

Wie auf S. 6 erwähnt, müssen wir, vor allem um die mitunter sehr großen Halbwertsbreiten zu erklären, annehmen, daß eine Stoßverbreiterung der Linien auftritt. Bei sehr kurzem Abstände der Elementarmagnete wird eine wirksame gegenseitige Beeinflussung auftreten. Das wird sich auswirken in einem Abbruch der Präzessionsbewegung, die danach von neuem beginnt, d. h. in einem Phasensprung. Bei Abbruch der Präzessionsbewegung wird die Energie an die Nachbar-Ionen abgegeben. Diese Stoßdämpfung bewirkt, daß die Dauer der ungestörten Präzessionsbewegung begrenzt ist. Wir können nun als Relaxationszeit die Zeit definieren, die der mittleren Zeit zwischen zwei Zusammenstößen entspricht. Bestimmen wir die Relaxationszeit aus der Halbwertsbreite der χ'' -Kurven, so zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der Messung, wenn wir annehmen, daß in dieser Zeit die Amplitude auf den e -ten Teil gesunken ist.

Die gemessenen Relaxationszeiten (Tab. 3) zeigen ebenfalls starke Schwankungen vor allem bei $MnSO_4$, die durch den verschiedenen Feuchtigkeitsgehalt viel stärker bemerkbar sind als bei der Absorptionsfläche. Das tritt am deutlichsten hervor bei der Aufnahme Nr. 143, bei der die Substanz am stärksten angefeuchtet wurde durch etwa vier Stunden lange Aufbewahrung bei einem Wasserdampfdruck von 16 mm Hg. Die Relaxationszeit ist hier am kleinsten, während die Absorptionsfläche nur 18% größer als der Mittelwert ist.

Als Relaxationszeiten wurden zwei Werte angegeben τ und τ' ; τ' zur Auswertung der Kurven und zum Vergleich mit manchen Literaturangaben. Für diesen Wert gilt an der Stelle der Halbwertsbreite der Absorptionskurve

$$\nu\tau' = 1$$

und für τ gilt

$$\omega\tau = 1.$$

Nach den Grundlagen der gedämpften Schwingung ist

$$x = x_0 e^{-\frac{\beta}{2m}t} = x_0 e^{-\frac{\delta t}{T}} \left(T = \frac{1}{\nu_0} \right) \quad (i)$$

die Zeit, nach der die Amplitude auf den e -ten Teil gesunken ist

$$\tau = \frac{T}{\delta} = \frac{1}{\nu_0} \delta. \quad (2)$$

Die vereinfachte Resonanzgleichung gibt

$$\frac{\nu_{1/2} - \nu_0}{\nu_0} = \frac{\delta}{2\pi} \quad (3)$$

für die Halbwertsbreite $\nu_{1/2} - \nu_0$, also

$$\frac{\Delta}{\nu_0 \delta} = \frac{\Delta}{2\pi(\nu_{1/2} - \nu_0)} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta}{\Delta_{1/2} H} \quad \tau = \frac{\Delta}{2\pi \Delta_{1/2} H}. \quad (4)$$

Ferner gibt die Resonanzbedingung

$$\begin{aligned} h\nu &= g\beta H \\ \Delta_{1/2} \nu &= \frac{g\beta}{h} \Delta_{1/2} H \end{aligned} \quad (5)$$

und schließlich

$$\tau = \frac{h}{2\pi g\beta \Delta_{1/2} H} = 1,14 \cdot 10^{-7} \frac{1}{g \Delta_{1/2} H}. \quad (5)$$

Beide Werte τ und τ' werden in der Literatur benutzt und sind deshalb angegeben.

Teil III

Anomale paramagnetische Resonanzdispersion

Bei der Durchführung der Absorptionsmessungen wurde beobachtet, daß sich die Spitze der Resonanzkurve des Resonantors während des Absorptionsvorganges verschiebt. Bisher wurde nur der Frequenzgang der Absorption untersucht²³. Auf Grund der Beobachtung wurde jetzt auch der Frequenzgang dieser Verschiebung untersucht und als der Frequenzgang des reellen Teiles der Suszeptibilität gedeutet. Es zeigte sich, daß sich der Realteil der Suszeptibilität verhält wie der Realteil des Brechungsindex in der Optik beim Durchgang durch eine Absorptionslinie. Man kann deshalb von einer Resonanzdispersion sprechen. Eine solche Dispersion wurde bisher nur bei der Kernresonanz²⁴ mit der BLOCHschen Kernresonanzinduktionsmethode verfolgt.

²³ Literatur vgl. G. JOOS, Z. angew. Physik 6 (1954) 53.

²⁴ N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL and R. V. POUND, Physic. Rev. 73 (1948) 679.

Zur Deutung der Ergebnisse wird die Theorie von BLOCH verwendet, die von KITTEL²⁵ auf Elektronen angewendet wurde. Führt man dabei in die Theorie der Störung der Elektronenpräzession durch ein Wechselfeld von einer nahe der Larmorfrequenz gelegenen Frequenz eine Reibungskonstante ein, die dem Energieaustausch mit dem Gitter Rechnung trägt, so läßt sich diese Theorie in völliger Analogie zur Optik entwickeln.

Die Substanzen befinden sich in einem zylindrischen Hohlraum, der durch die Frequenz ν_0 angeregt wird. Senkrecht zur Richtung des hochfrequenten Magnetfeldes wirkt ein statisches Magnetfeld der Feldstärke H_z . Unter dem Einfluß beider Felder führen die Elektronen Larmorbewegungen aus.

Nach GORTER²⁶ läßt sich die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Frequenz durch

$$\chi_x = \frac{\chi_z \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + j\omega r} = \chi_x' - j\chi_x'' \quad (1)$$

darstellen, wenn das statische Feld H_z in der z -Richtung wirkt, das mit der Frequenz ω veränderliche Wechselfeld H_x in der x -Richtung und χ_z die statische Suszeptibilität und χ_x die Wechselsuszeptibilität bedeutet. Dabei ist

$$\omega_0 = g H_z,$$

wobei g der gyromagnetische Faktor ist.

Setzt man

$$\frac{2}{r} (\omega_0 - \omega) = c x$$

und

$$\frac{\omega}{\omega_0} \approx 1,$$

so läßt sich $\frac{\chi_x}{\chi_z}$ auf die Form bringen.

$$\frac{\chi_x}{\chi_z} = \frac{\omega_0}{2c} \left(\frac{cx}{1 + c^2 x^2} - j \frac{1}{1 + c^2 x^2} \right) \quad (2)$$

in völliger Analogie zur Optik.

Die Formel (1) läßt sich in der BLOCH-KITTELSchen Theorie gewinnen, wenn man dort ein zusätzliches Reibungsmoment \Re berücksichtigt, das dem Energieaustausch mit dem Gitter Rechnung trägt.

²⁵ CH. KITTEL, Physic. Rev. **73** (1948) 155.

²⁶ C. J. GORTER, Paramagnetische Relaxation, New York 1947, S. 22.

Für die zeitliche Abhängigkeit der Magnetisierung ergibt sich dann

$$\dot{\mathfrak{M}} = g[\mathfrak{M}\dot{\mathfrak{S}}] - g\mathfrak{R}.$$

Das Reibungsmoment \mathfrak{R} weise in Richtung der y Achse und sei proportional der Drehimpulskomponente dieser Richtung

$$R = rD_y - \frac{1}{g}rM_y.$$

Mit $\omega_0 = gH_z$ gelangt man zur obigen Formel 1 für die Wechselsuszeptibilität χ_ω .

ω_0 und ω bedeuten Larmor-Frequenzen. Bei der Feldstärke H_{max} der Absorptionskurve ist die anregende Frequenz gleich der Larmorfrequenz ω . Bei der Larmor-Frequenz entsprechend der Feldstärke H an dieser Stelle würde dann Resonanz herrschen, wenn dort die anregende Frequenz gleich ω wäre. Auf diese Weise wird das Magnetfeld in Frequenzen umgeeicht; denn es wird ja bei der konstanten anregenden Frequenz ω_0 gearbeitet.

Die Größe c bedeutet eine Relaxationszeit und wird aus der Halbwertsbreite der gemessenen χ'' -Kurve bestimmt, aus der Beziehung

$$\frac{1}{1/2\nu} = \frac{h}{g\beta\Delta 1/2 H}.$$

Für diese so bestimmte Relaxationszeit τ' gilt

$$\nu\tau' = 1.$$

Dieser Wert wurde benutzt, da bei der Darstellung der berechneten und gemessenen Kurven ν und nicht ω benutzt wurde.

Die Abb. 6 zeigt die Absorptionskurve eines freien O -Radikals, das Herr Prof. MÜLLER, Tübingen, zur Untersuchung einsandte. Die Abb. 10 zeigt den Dispersionseffekt an dieser schmalen Resonanzlinie. Man sieht die Resonanzkurve des Resonators in der Mitte ohne Dämpfung mit der Hilfsfrequenz



Abb. 10. Oszillogramm: Dispersion O -Radikal der Abb. 6

an der Spitze. Bei Änderung des Magnetfeldes setzt die Dämpfung ein. Die Spitze der Resonanzkurve weicht seitlich aus, wie man an der feststehenden Frequenzmarke erkennt. Im Maximum der Absorption geht die Spitze der Resonanzkurve wieder durch die Hilfsfrequenzmarke, um dann bei abnehmender Dämpfung wieder auf der anderen Seite ansteigend zur Hilfsfrequenzmarke zurückzukehren.

Eine quantitative Messung an dieser Linie ist z. Zt. noch nicht möglich, da bei dieser schmalen Linie die thermische Änderung der Widerstände zur Regulierung des Magnetfeldes so groß ist, daß sich keine Konstanz des Magnetfeldes an den Flanken dieser Absorptionskurve erreichen läßt. Eine Auswertung müßte mit einer Filmaufnahme geschehen.

Quantitativ untersucht wurden die Substanzen

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,9 gr.
$FeF_3 \cdot 4,5H_2O$	0,7; 0,3 gr.
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	0,9; 0,6; 0,3 gr.

Es wurde dabei folgendermaßen vorgegangen:

Auf dem Oszillographen wurde die Resonanzkurve des Resonators dargestellt mit der Hilfsfrequenzmarke an der Spitze. Alle Messungen wurden bei 9213.50 MHz durchgeführt. Da der Hilfsfrequenzgenerator ursprünglich nicht für eine so genaue Messung wie die hier durchgeführte gedacht war, wurden nur solche Meßreihen zur Auswertung verwendet, bei denen die Frequenz des Hilfssenders vor und nach der Messung die gleiche geblieben war. Diese Kontrolle wurde an der Deckung der Hilfsmarken bei einer bestimmten Einstellung mit den festen Frequenzmarken des Quarzoszillators, dessen Konstanz $2 \cdot 10^{-7}$ beträgt, vorgenommen. Die Einstellgenauigkeit beträgt $\pm 0,01$ MHz. Bei der Änderung des Magnetfeldes während der Absorption wurde punktweise das Feld konstant gehalten und die Frequenzmarken auf die Spitze der Resonanzkurve eingestellt. Wegen der Hysterese des Magneten wurden bei abnehmenden Feldstärken gearbeitet und nur aus Kontrollzwecken gelegentlich auch mit zunehmender Feldstärke. Der Frequenzgang wurde regelmäßig sofort nach der Absorptionaufnahme bestimmt, um zu vermeiden, daß sich die Absorption durch Wasseraufnahme der Substanz ändern könnte.

Da der Frequenzgang durch Änderung der Suszeptibilität erklärt wird, muß die gemessene Kurve mit der χ'' -Kurve zusammen stimmen

und nicht mit der direkt gemessenen Absorptionskurve, die ja noch von dem Verluste des Resonators und von dem dielektrischen Verlust der Substanz abhängt. Die Ergebnisse zeigen, daß diese Bedingung erfüllt ist.

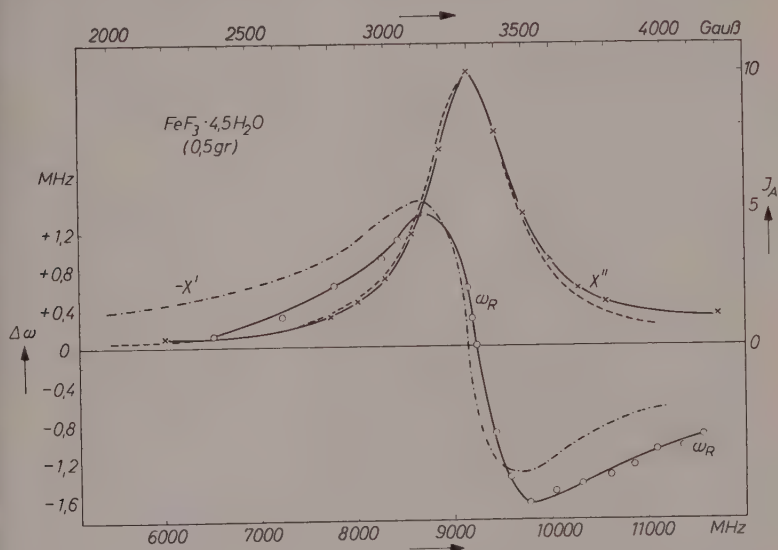


Abb. 11. Kurven der Absorption und Dispersion von $FeF_3 \cdot 4,5H_2O$
(—— gemessen — · — · — berechnet.)

Die Abb. 11, 12 zeigen gemessene Absorptions- und Dispersionskurven. Gleichzeitig sind die nach Gleichung (2) berechneten Kurven für den Realteil

$$-\chi' = K \frac{cx}{1 + c^2 x^2}$$

und den Imaginärteil

$$\chi'' = K \frac{1}{1 + c^2 x^2}$$

eingetragen.

Es wurden die Werte $-\chi'$ eingetragen, da für die Resonanzfrequenz des Resonators beim Typ der H -Welle gilt

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \sqrt{G}.$$

G ist eine Größe, die nur von den geometrischen Größen des Hohlraumes abhängt. Diese werden bei der Messung nicht geändert.

Es gilt also für die Resonanzfrequenz

$$\omega_R = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} \frac{1}{\sqrt{\mu}} \sqrt{G} = \omega_0 \frac{1}{\sqrt{\mu}} \approx (1 - 2\pi \chi'_x)$$

oder

$$\Delta \omega = \omega_R - \omega_0 = -2\pi \chi'_x.$$

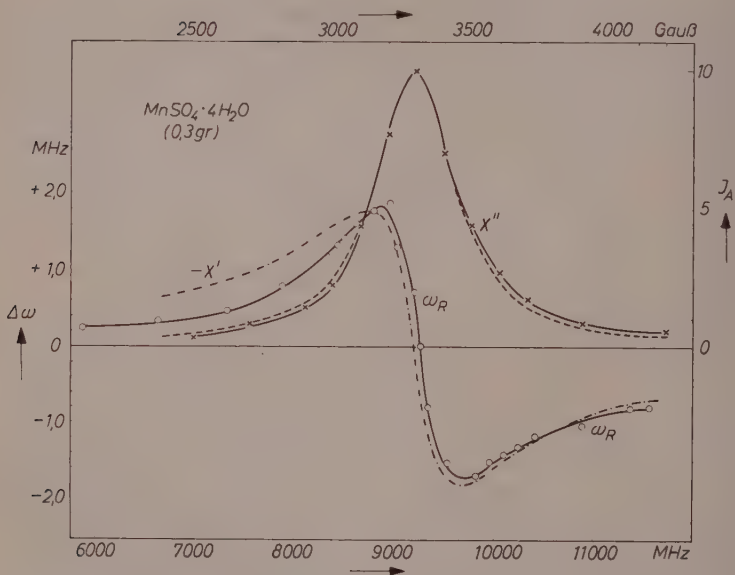


Abb. 12. Kurven der Absorption und Dispersion von $MnSO_4 \cdot 4H_2O$
(— gemessen — · — · — berechnet.)

Eine Betrachtung der Kurven zeigt, daß eine völlige Analogie der gemessenen Werte zur Optik vorliegt. Für die Abweichungen ist vermutlich das sehr einfache Modell verantwortlich, das der Theorie zugrunde liegt. Diese Frage bedarf noch einer Klärung.

Der Durchgang der Dispersionskurve durch die Stelle ω_0 erfolgt nicht genau an der gleichen Stelle wie bei der Absorptionskurve. Die Verschiebung ändert sich mit zunehmender Substanzmenge im Resonator. Da die Verschiebung jedoch innerhalb der Meßfehlergrenze des Magnetfeldes liegt, läßt sich noch nicht sagen, ob diese Erscheinung eine reelle Grundlage hat.

Die Dispersionskurve von Mangansulfat für 0,9 g zeigt auf der Seite der Frequenzen $< \omega_0$ zwei Höcker. Diese Höcker sind nicht durch Meßfehler bedingt und wurden wiederholt geprüft. Eine Erklärung dafür steht noch aus.

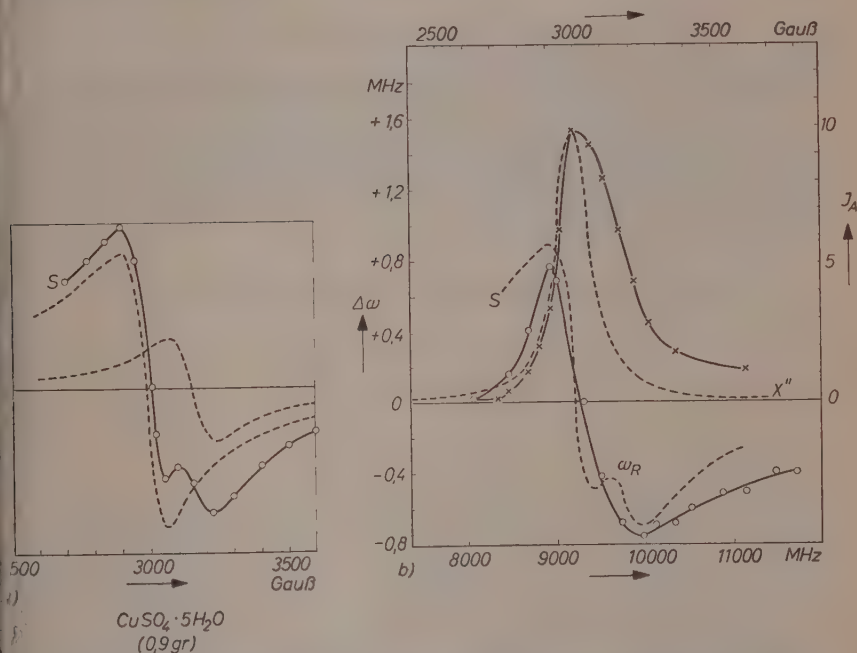


Abb. 13 (a und b). Kurven der Absorption und Dispersion von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
(— gemessen — — — berechnet)

Die Absorptionskurve von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Pulverform zeigt bekanntlich einen Höcker auf der Seite großer Magnetfelder. Der Höcker wird nach einer Arbeit von ARNOLD und KIP²⁷ durch zwei verschiedene Werte des g -Faktors in verschiedenen Kristallrichtungen

$$g = 2,20 \text{ und } g = 2,07$$

erklärt. Deshalb wurde die Absorptionskurve in zwei Kurven zerlegt, deren Summe der gemessenen Kurve entsprach und im Verhältnis der Amplituden und Halbwertsbreiten zwei Dispersionskurven gezeichnet.

²⁷ R. D. ARNOLD and A. F. KIP, Physic. Rev. **75** (1949) 1199.

Die Summationskurve S bei der Abb. 13a ist mit der gemessenen in Abb. 13b eingetragen. Die g -Werte, die sich bei der Zerlegung ergeben, sind

$$g_1 = 2,20$$

$$g_2 = 1,98.$$

Man sieht, daß die so berechnete Kurve sich mit der Messung decken.

Diese Arbeit enthält die experimentellen Ergebnisse meiner Habilitationsschrift am Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München. Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. G. Joos, danke ich für die Anregung und großzügige Förderung dieser Arbeit und seine wertvollen Ratschläge.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München

Über den Mechanismus und die Kinetik der ϵ -Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser

8. Mitteilung. Mathematische Behandlung eines kinetischen Primäransatzes zum Mechanismus der ϵ -Caprolactam-Polymerisation¹

Von

JOHANNES DÜRR und FRITZ WILOTH

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 3. 56)

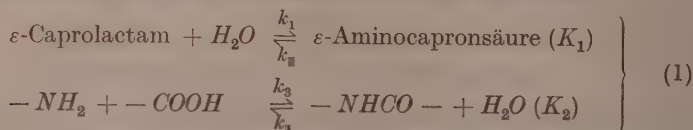
Zusammenfassung

Der unserer chemischen Grundvorstellung über die ϵ -Caprolactampolymerisation entsprechende reaktionskinetische Primäransatz wird für gewisse Reaktionskonstanten integriert. Es ergibt sich, daß dem eigentlichen Reaktionsverlauf ein Anlaufvorgang vorangeht, woraus sich gewisse Unterschiede zwischen den extrapolierten experimentellen Werten und den Aussagen der Theorie für den Anfangszeitpunkt $t = 0$ der Reaktion erklären. Lactamumsatz, Gesamtmoleküllzahl (Kettenzahl) und mittlerer Polymerisationsgrad sind bei dem System ϵ -Caprolactam (1 Mol) — Wasser (0,01 Mol) bis etwa 10 Stunden Reaktionszeit mit den experimentellen Daten im Einklang. Da im Anfangsstadium der Reaktion auch der Reaktionsverlauf des Systems ϵ -Caprolactam (1 Mol) — ϵ -Aminocapronsäure (0,01 Mol) qualitativ mit den experimentellen Erwartungen übereinstimmt, kann das Primärsystem als ausbaufähige Grundlage für die Beschreibung der ϵ -Caprolactampolymerisation angesehen werden. Für längere Reaktionszeiten erweist sich das Primärsystem als nicht ausreichend; dieser Befund steht in Übereinstimmung mit dem schon früher aus einer Analyse von Versuchsdaten gezogenen Schluß, daß das Primärsystem durch Umamidierungsreaktionen und katalytische Reaktionen zu erweitern ist.

Die verwendeten mathematischen Verfahren und ihre Ergebnisse werden dargestellt und vergleichend betrachtet. Es wird ein neuartiges Integrationsverfahren beschrieben, dessen Grundlagen von allgemeiner Bedeutung für ähnliche mathematische Aufgabenstellungen sind.

¹ 7. Mitteilung: F. WILOTH, Kolloid-Z. **144** (1955) 58.

Aus unseren bisher mitgeteilten Untersuchungen über die Polymerisation des ε -Caprolactams in Gegenwart von Wasser ergab sich als Grundvorstellung über das chemische Geschehen der Ansatz:



Während (1) zur Beschreibung des Endgleichgewichtes als ausreichend anzusehen ist², zeigte eine reaktionskinetische Analyse von Versuchsdaten¹, daß der Primäransatz (1) bei seiner Übertragung auf Reaktionsphasen außerhalb des Endgleichgewichtes durch die Berücksichtigung von Umamidierungsreaktionen und autokatalytischen Einflüssen erweitert werden muß und daß die Reaktionskonstanten aktivitätsbedingten Einflüssen unterliegen.

Wegen der fundamentalen Bedeutung, die das Primärsystem (1) bei unseren Vorstellungen über den Mechanismus der ε -Caprolactampolymerisation besitzt, wurde das zugehörige Differentialgleichungssystem für gewisse aus experimentellen Daten ermittelte Reaktionskonstanten integriert.

In Teil A geben wir nachstehend einen Überblick über die reaktionskinetischen Ergebnisse und in Teil B eine ausführliche Darstellung der verwendeten mathematischen Verfahren, die von allgemeiner Bedeutung für ähnliche Aufgabenstellungen sind, wie sich bei der Untersuchung wesentlich komplizierterer Systeme gezeigt hat.

A. Allgemeiner Teil

1. Die kinetischen Differentialgleichungen

Bei den nachfolgenden theoretischen Untersuchungen über das Primärsystem (1) wird zur Vereinfachung auf die Berücksichtigung des Auftretens von Ringoligomeren des Caprolactams verzichtet. Entsprechend unseren früheren Definitionen und Bezeichnungen^{1, 2} enthalte das zu betrachtende abgeschlossene reagierende System 1 Mol Gesamtlactam, von dem der Bruchteil x in linearen Ketten gebunden sei, und W Mole an freiem und gebundenem Wasser. Das Gesamtgewicht g des Systems beträgt dann

$$g = 0,11316 + 0,018016 W \text{ [kg]} \quad (1)$$

² 4. Mitteilung: F. WILOTH, Z. physik. Chem. Neue Folge 5 (1955) 66.

Bezeichnen wir die Anzahl der linearen Moleküle pro Mol Gesamtlactam (Kettenzahl) mit s und treten als Endgruppen nur NH_2 - und $COOH$ -Gruppen auf, so gelten die Beziehungen:

$$w = (W - s) = \text{Molzahl des freien Wassers} \quad (2)$$

$$q = (x - s) = \text{Anzahl der Äquivalente Kettenamidgruppen} \quad (3)$$

$$\bar{P} = x/s = \text{Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades.} \quad (4)$$

Die Anzahl der monomeren Aminocaprinsäuremoleküle sei n_1 (in Molen). Wählen wir als Konzentrationsmaß Mol/kg und schreiben wir zur Abkürzung:

$$c_i = k_i/g, \quad (5)$$

so lauten die kinetischen Differentialgleichungen des Systems (1):

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= c_1(1-x)w - k_2n_1 \\ \dot{q} &= c_3s^2 - c_4qw \\ \dot{n}_1 &= \dot{x} - 2c_3sn_1 + 2c_4(s-n_1)w. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Mit der Substitution

$$v = (x - n_1) \quad (7)$$

nimmt das System (6) die Form an:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} &= c_1(1-x)w - k_2(x-v) \\ \dot{q} &= c_3(x-q)^2 - c_4qw \\ \dot{v} &= 2c_3(x-q)(x-v) - 2c_4(v-q)w. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Das System (8) ist den nachfolgend beschriebenen Integrationen zugrunde gelegt worden unter den Voraussetzungen¹, daß 1. die Reaktionskonstanten c_3 und c_4 das Gesetz der gleichen Reaktivität erfüllen und 2. alle Reaktionskonstanten von der chemischen Zusammensetzung des reagierenden Gemisches unabhängig sind.

Sieht man von gewissen als Grenzfälle zu betrachtenden Anfangswerten ab, so entspricht die molekulare Verteilung des durch (8) beschriebenen reagierenden Systems dann und nur dann einer durch die Beziehungen

$$n_1 \equiv (x - v) = s/\bar{P} = (x - q)^2/x$$

charakterisierten statistischen Normalverteilung, wenn $\dot{x} = 0$. Bei einem stofflich abgeschlossenen System bedeutet die Bedingung $\dot{x} = 0$, daß das System nur im Zustande des Endgleichgewichtes streng eine statistische Normalverteilung

besitzt, bzw. daß die Verteilung des Systems mit $\dot{x} \rightarrow 0$ in eine Normalverteilung übergeht. Ist

$$n_{1, Norm} = s/\bar{P}$$

der n_1 -Wert der zugehörigen Normalverteilung vom mittleren Polymerisationsgrad \bar{P} , so kann der Ausdruck

$$\frac{n_1}{n_{1, Norm}} = \frac{n_1}{s/\bar{P}} \quad (9)$$

als eine Größe betrachtet werden, welche die Abweichungen von der Normalverteilung charakterisiert.

Für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme gilt stets $W = 0,01$ und damit $g = 0,11334$. Die Berechnungen werden mit den folgenden Werten der Reaktionskonstanten³ durchgeführt:

$$\left. \begin{array}{ll} k_1 = 0,76047 \text{ [kg Mol}^{-1}\text{Std}^{-1}] & c_1 = 6,7096 \text{ [Mol}^{-1}\text{Std}^{-1}] \\ k_2 = 199,7 \text{ [Std}^{-1}] & \\ k_3 = 122,0 \text{ [kg Mol}^{-1}\text{Std}^{-1}] & c_3 = 1076,4 \text{ [Mol}^{-1}\text{Std}^{-1}] \\ k_4 = 0,20566 \text{ [kg Mol}^{-1}\text{Std}^{-1}] & c_4 = 1,8145 \text{ [Mol}^{-1}\text{Std}^{-1}] \end{array} \right\} \quad (10)$$

Die Reaktionskonstanten genügen mit

$$\left. \begin{array}{l} k_1/k_2 = K_1 = 3,81 \cdot 10^{-3} \\ k_3/k_4 = K_2 = 593 \end{array} \right\} \quad (11)$$

einem Paar von Gleichgewichtskonstanten, das in der 4. Mitteilung² bereits zu theoretischen Berechnungen über das Endgleichgewicht verwendet wurde.

Die Integration des Systems (8) wurde im Anfangsstadium der Reaktion für zwei Fälle durchgeführt (t = Reaktionszeit in Stunden):

1. Anwesenheit von 0,01 Mol freiem Wasser pro Mol Lactam ($W = 0,01$) zu Reaktionsbeginn („Katalyse“ durch Wasser). Die zugehörigen Anfangswerte des Systems (8) sind:

$$x(0) \equiv A = 0; \quad q(0) = v(0) = 0 \quad \text{für} \quad t = 0. \quad (12)$$

2. Anwesenheit von 0,01 Mol ε -Aminocapronsäure pro Mol Gesamtlactam ($W = 0,01$) zu Reaktionsbeginn (Katalyse durch einen Einbaukatalysator). Die zugehörigen Anfangswerte des Systems (8) sind:

$$x(0) \equiv A = 0,01; \quad q(0) = v(0) = 0 \quad \text{für} \quad t = 0. \quad (13)$$

³ Die angegebenen Werte gehen auf eine ältere Auswertung von Versuchsergebnissen zurück, stehen daher mit den Werten der 7. Mitteilung nicht in einer unmittelbaren Beziehung.

2. Problemstellung

Auf Grund der Differentialgleichung

$$\dot{x} = c_1 w - c_1 x w - k_2 n_1 \quad (8a)$$

findet man bei den zwei Gruppen (12) und (13) von Anfangswerten für den Anfangszeitpunkt ($t = 0$):

$$\dot{x}(0) = c_1 w = 0,0671 \quad \text{bei den Anfangswerten (12)} \quad (14a)$$

$$\dot{x}(0) = -k_2 n_1 = -1,997 \quad \text{bei den Anfangswerten (13).} \quad (14b)$$

Das Experiment ergibt für die beiden Gruppen von Anfangswerten charakteristisch verschiedene Reaktionsverläufe. Bei der Katalyse durch Wasser zeigt x ein Anlaufstadium (Induktionsperiode), das sich über etwa $1/20$ der Gesamtreaktionszeit erstreckt; durch Extrapolation ergibt sich der Wert $\dot{x} = 0$ für $t = 0$ (vgl. 5. Mitteilung⁴, Abb. 4). Demgegenüber besitzt x bei der Katalyse durch Aminocaprinsäure experimentell kein Anlaufstadium; der bei den ersten möglichen Meßwerten liegende maximale Wert von \dot{x} liegt höher als bei der Katalyse durch die äquivalente Menge Wasser (vgl. 7. Mitteilung, Tab. 1, Spalte 10, Ziffer 1 und 5):

$$\dot{x}_{max} = 0,0208 \quad \text{bei den Anfangswerten (12)}$$

$$\dot{x}_{max} = 0,0416 \quad \text{bei den Anfangswerten (13).}$$

Es ist offensichtlich, daß die theoretischen Werte (14) nicht den experimentellen Erwartungen entsprechen; ferner erscheint es auf Grund von (8a) nicht ohne weiteres verständlich, warum einer Vergrößerung von n_1 durch Zusatz von Aminocaprinsäure beim Experiment ein Anwachsen von \dot{x} entspricht, das sogar stärker ist als bei Zusatz der äquivalenten Wassermenge. Hierauf ist schon früher hingewiesen worden^{1, 5}.

Es liegt nahe, einen Ausweg darin zu suchen, daß man die Reaktion (8a) als durch Endgruppen katalysiert ansieht⁶. Die Theorie führt jedoch auch hier nicht ohne weiteres zu einer befriedigenden Übereinstimmung mit dem Experiment, da dieses (vgl. 5. und besonders 6.

⁴ 5. Mitteilung: F. WILOTH, Kolloid-Z. **143** (1955) 129.

⁵ A. MATTHES, Makromolekulare Chem. **5** (1950) 197; **13** (1954) 90.

⁶ Wir haben hierauf schon früher hingewiesen: F. WILOTH, Vortrag auf dem erweiterten makromolekularen Kolloquium in Freiburg i. Br., April 1953, Angew. Chem. **65** (1953) 351.

Mitteilung⁷⁾ bei der Reaktion in Gegenwart von Wasser einen Kettenzahlanstieg $\dot{x}(0) > 0$ vermuten läßt, wie er qualitativ der nicht katalysierten Reaktion entspricht.

Somit müssen die Lösungen des Systems (8) ohne oder mit Katalyse durch Endgruppen einen eigentümlichen Anfangsverlauf besitzen, wenn sie den experimentellen Anforderungen qualitativ gerecht werden sollen. Zur Untersuchung der oben dargelegten Fragen wurde das nicht durch Endgruppen katalysierte Differentialgleichungssystem (8) zunächst über das Anfangsstadium des Primäransatzes (1) integriert.

3. Reaktionsverlauf des Primärsystems im Anfangsstadium

Die Integration des Systems (8) über das Anfangsstadium wurde für die Anfangswerte (12) und (13) numerisch nach dem Verfahren von RUNGE-KUTTA über 12 Minuten und nach einem in Teil B näher beschriebenen Iterationsverfahren über 1 Stunde Reaktionszeit ausgeführt. Die Ergebnisse des numerischen Verfahrens sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Abb. 1a bis d graphisch dargestellt.

Die Integrationen über das Anfangsstadium des Primärsystems (1) ergeben, daß dem wesentlichen Reaktionsverlauf ein Anlaufvorgang vorgelagert ist, der bei beiden Gruppen von Anfangswerten nach 3,0 bis 4,8 Minuten = $\frac{1}{2500}$ der Gesamtreaktionszeit beendet ist und in ein Stadium sehr geringer Reaktionsgeschwindigkeiten übergeht, das man mit der experimentell zu beobachtenden Induktionsperiode identifizieren kann. Die für $t = 0$ gültigen Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten entsprechen dem Anlaufvorgang und nicht dem eigentlichen Reaktionsverlauf, erlauben daher keine Schlüsse auf den makroskopischen Reaktionsablauf. Extrapoliert man die sich dem Einschaltvorgang anschliessenden Werte zurück auf $t = 0$, so lassen sich gewisse scheinbare Anfangswerte der Reaktion ermitteln, auf deren Bedeutung wir in Teil B näher eingehen. In Gegenwart von Wasser ergibt sich für 3,6 Minuten Reaktionszeit die sehr niedrige Lactamumsatzgeschwindigkeit von $0,226 \cdot 10^{-3}$, was der experimentellen Extrapolation $\dot{x}(0) = 0$ entspricht; bei Zusatz von Aminocaprone hat \dot{x} für 4,8 Minuten Reaktionszeit nahezu den doppelten Wert. Lactamumsatz, Kettenzahl und mittlerer Polymerisationsgrad erreichen bei Zusatz von Aminocaprone bereits nach 2,4 Minuten Reaktionszeit in qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment erheblich größere Werte als bei Zusatz von Wasser. Die Kettenzahl besitzt bei Zusatz von Wasser schon nach 2,4 Minuten einen Wert von $0,327 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{15}$ der maximalen experimentellen Kettenzahl.

Der Anteil der Aminocaprone Säuremoleküle an der Kettenzahl beträgt nach Beendigung des Anlaufvorganges bei Zusatz von Wasser 98,2%, bei Zusatz von Aminocaprone dagegen nur 54,6%, wobei sogar der absolute Aminocaprone Säuregehalt bei der Katalyse durch Aminocaprone Säure kleiner ist als bei der

⁷ 6. Mitteilung: F. WILOTH und W. DIETRICH, Kolloid-Z. 143 (1955) 138.

Tabelle 1. Anfangsstadium der ϵ -Caprolactampolymerisation. Ergebnisse der numerischen Integration des Primärsystems nach RUNGE-KUTTA für 2 Gruppen von Anfangswerten. x = Lactamumsatz in Molen/Mol Lactam; s = Kettenzahl in Molen/Mol Lactam; n_1 = Anzahl der Aminocapronsäuremoleküle in Molen/Mol Lactam. $x(0) = A$

t (Std)	$\dot{x} \cdot 10^3$	$x \cdot 10^3$	$s \cdot 10^3$	$n_1 \cdot 10^3$	\bar{P}	$n_1/n_{1, \text{Norm}}$
1. 1 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Wasser ($A = 0, W = 0,01$)						
0,000	67,0963	0	0	0	—	—
0,002	44,4041	0,10992	0,10991	0,10990	1,0001	1,0000
0,008	12,9429	0,26284	0,26255	0,26227	1,0011	1,0000
0,014	3,8889	0,30775	0,30692	0,30610	1,0027	1,0000
0,020	1,2792	0,32164	0,32018	0,31872	1,0046	1,0000
0,028	0,4262	0,32753	0,32517	0,32282	1,0073	1,0000
0,040	0,2411	0,33111	0,32737	0,32367	1,0114	1,0000
0,060	0,2257	0,33569	0,32962	0,32367	1,0184	1,0000
0,080	0,2268	0,34021	0,33179	0,32359	1,0254	1,0000
0,100	0,2282	0,34476	0,33396	0,32351	1,0323	1,0000
0,150	0,2316	0,35625	0,33937	0,32330	1,0497	1,0001
0,200	0,2350	0,36792	0,34475	0,32311	1,0672	1,0002

2. 0,99 Mol Caprolactam + 0,01 Mol Aminocapronsäure ($A = 0,01, W = 0,01$)

0,000	— 1997,0000	10,00000	10,00000	10,00000	1,0000	1,0000
0,002	— 1274,9545	6,78668	6,64022	6,49647	1,0221	0,9999
0,008	— 349,6618	2,51561	2,25674	2,01110	1,1147	0,9934
0,014	— 99,0281	1,32739	1,05265	0,67961	1,2610	0,9537
0,020	— 28,0843	0,99023	0,71082	0,45243	1,3931	0,8867
0,028	— 5,1113	0,88286	0,59996	0,34114	1,4715	0,8367
0,040	— 0,8423	0,86328	0,57604	0,31678	1,4987	0,8242
0,060	+ 0,3709	0,86867	0,57442	0,31455	1,5123	0,8281
0,080	+ 0,3788	0,87622	0,57495	0,31449	1,5240	0,8336
0,100	+ 0,3795	0,88380	0,57552	0,31447	1,5357	0,8391
0,150	+ 0,3804	0,90280	0,57692	0,31441	1,5649	0,8528
0,200	+ 0,3812	0,92184	0,57829	0,31435	1,5941	0,8665

Katalyse durch Wasser. Eine ähnliche Feststellung ergab sich bereits früher⁴ aus experimentellen Daten. Den dort gezogenen Schluß über die Wirkungsweise von Einbaukatalysatoren finden wir hier durch die Theorie bestätigt. Insbesondere zeigt sich, daß die Reaktion in sehr empfindlicher Weise auf den Gehalt an Aminocapronsäure anspricht und zwar, wenn eine eigentliche Katalyse durch Endgruppen nicht in Betracht gezogen wird, durch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten mit abnehmendem Aminocapronsäuregehalt.

Ein interessantes Ergebnis liefert die Theorie bezüglich des Wertes $n_1/n_{1, \text{Norm}}$ (Tab. 1, letzte Spalte); zunächst bestätigt sich, daß das reagierende System keine Normalverteilung besitzt. Bei der Reaktion mit Wasser ist erwartungsgemäß

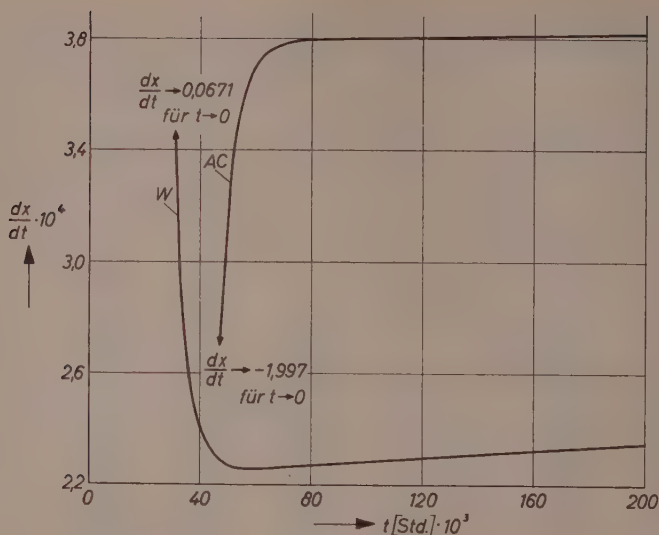


Abb. 1a. Anfangsstadium der ϵ -Caprolactampolymerisation nach dem Primärsystem. Berechnete Lactamumsatzgeschwindigkeiten dx/dt je für Zusätze von 0,01 Mol Wasser (W) und von 0,01 Mol ϵ -Aminocapronsäure (AC) pro Mol Lactam.

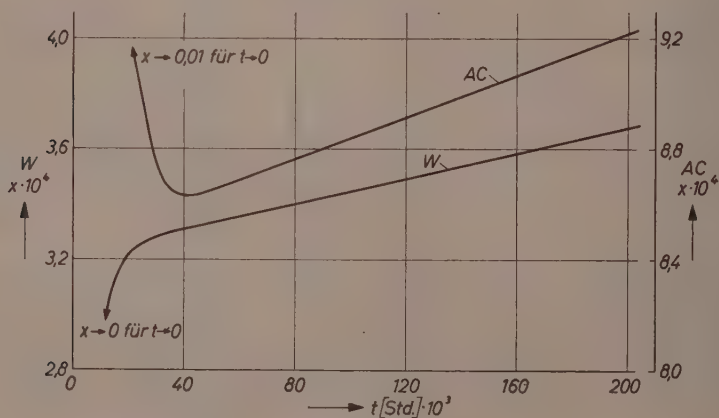


Abb. 1b. Anfangsstadium der ϵ -Caprolactampolymerisation nach dem Primärsystem. Berechnete Lactamumsätze x je für Zusätze von 0,01 Mol Wasser (W) und von 0,01 Mol ϵ -Aminocapronsäure (AC) pro Mol Lactam.

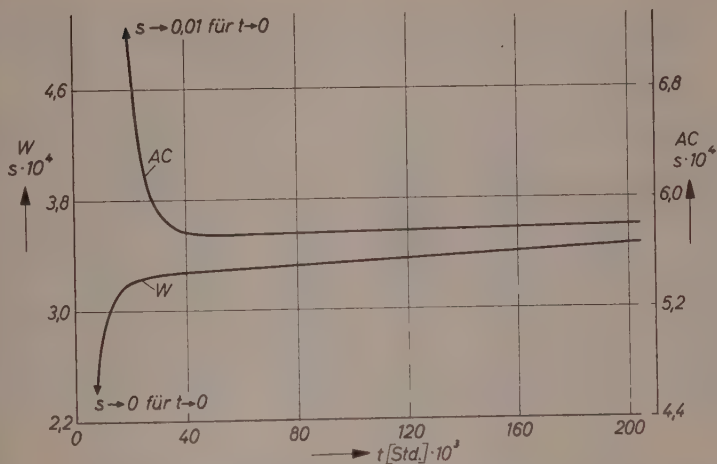


Abb. 1c. Anfangsstadium der ϵ -Caprolactampolymerisation nach dem Primärsystem. Berechnete Gesamtkettenzahlen s je für Zusätze von 0,01 Mol Wasser (W) und von 0,01 Mol ϵ -Aminocapronsäure (AC) pro Mol Lactam.

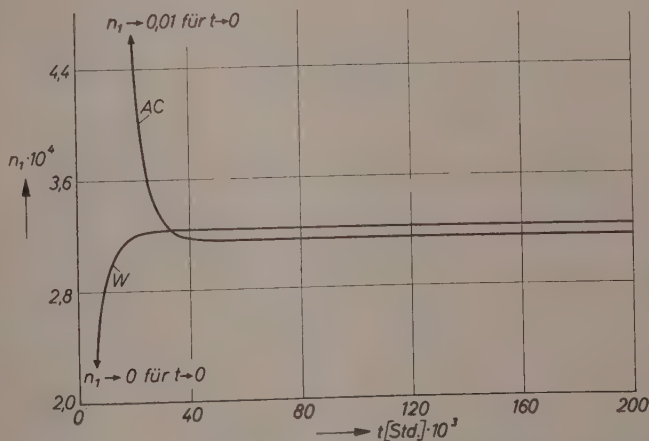


Abb. 1d. Anfangsstadium der ϵ -Caprolactampolymerisation nach dem Primärsystem. Berechnete Anzahlen der Mole Aminocapronsäure n_1 je für Zusätze von 0,01 Mol Wasser (W) und von 0,01 Mol ϵ -Aminocapronsäure (AC) pro Mol Lactam.

$n_1 > n_{1, \text{Norm}}$, bei der Reaktion mit Aminocaprinsäure dagegen überraschend $n_1 < n_{1, \text{Norm}}$; während bei Wasser über den betrachteten Bereich praktisch eine Normalverteilung noch vorliegt, betragen die Abweichungen bei Aminocaprinsäure bereits 13%.

Das Ergebnis der Integrationen über das Anfangsstadium des Primärsystems läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß die wesentlichen Reaktionsmerkmale auch ohne die Berücksichtigung einer Endgruppenkatalyse durch das System (8) qualitativ richtig wiedergegeben werden und daß daher das Primärsystem (1) als eine ausbaufähige theoretische Grundlage zur Beschreibung der Kinetik angesehen werden kann. Andererseits zeichnen sich die Grenzen der Leistungsfähigkeit des Systems (8) bereits darin ab, daß bei den Anfangswerten (13) die Funktionen \dot{x} und s offenbar nicht die vom Experiment schon für relativ kurze Reaktionszeiten geforderten hohen Werte annehmen.

4. Reaktionsverlauf des Primärsystems bei längeren Reaktionszeiten

Nach Kenntnis des Anfangsstadiums interessiert der weitere Verlauf der Integralfunktionen des Systems (8) in meßbaren Bereichen. Die zu klärende Frage ist, ob das System (8) die bei den experimentellen Funktionen nach Beendigung der Induktionsperiode zu beobachtenden ausgeprägten Anstiege des Lactamumsatzes, der Kettenzahl und des Polymerisationsgrades wiederzugeben vermag.

Die Integration über längere Reaktionszeiten wurde nur für den Fall der Anfangswerte (12) (Anwesenheit von freiem Wasser zu Reaktionsbeginn) ausgeführt; es wurden bei gleichen Reaktionskonstanten die zwei Fälle $W = 0,01$ und $W = 0,1$ durchgerechnet, von denen wir hier nur den Fall $W = 0,01$ ausführlicher behandeln. Zur numerischen Lösung wurde ein besonderes Verfahren der schrittweisen Integration entwickelt (J. DÖRR), das die Anwendung erheblich größerer Schrittweiten gestattet. Eine eingehende Beschreibung des Verfahrens geben wir in Teil B.

Die Resultate der bis 75 Stunden Reaktionszeit durchgeführten Integration sind in Tab. 2 und Abb. 2 wiedergegeben.

Das Ergebnis der Berechnungen ist, daß die Funktionen x , s und \bar{P} bis etwa 10 Stunden Reaktionszeit unsere experimentellen Werte qualitativ und (bei Beachtung der relativ großen Fehlergrenzen der Messungen in diesem Gebiet) auch quantitativ befriedigend wieder-

Tabelle 2. ϵ -Caprolactampolymerisation bei längeren Reaktionszeiten.
Numerische Ergebnisse der schrittweisen Integration des Primärsystems.
Anfangswerte: $A = 0$, $W = 0,01$

t (Std)	$x \cdot 10^3$	$q \cdot 10^3$	$v \cdot 10^3$	$s \cdot 10^3$	$n_1 \cdot 10^3$	\bar{P}	$n_1/n_{1, \text{Norm}}$
0	0,3239	0	0	0,3239	0,3239	—	—
1	0,5796	0,1535	0,2589	0,4261	0,3207	1,3602	1,024
2	0,8865	0,3772	0,5695	0,5093	0,3170	1,7406	1,083
3	1,2391	0,6741	0,9242	0,5650	0,3149	2,1931	1,222
4	1,6204	1,0214	1,3069	0,5990	0,3135	2,7052	1,416
5	2,0188	1,3990	1,7063	0,6198	0,3125	3,2572	1,642
6	2,4282	1,7940	2,1162	0,6342	0,3120	3,8288	1,884
7	2,8450	2,1999	2,5337	0,6451	0,3113	4,4102	2,128
8	3,2678	2,6131	2,9569	0,6547	0,3109	4,9913	2,370
9	3,6957	3,0322	3,3852	0,6633	0,3105	5,5717	2,608
10	4,1286	3,4567	3,8186	0,6719	0,3100	6,1447	2,835
11	4,5642	3,8841	4,2548	0,6801	0,3094	6,7111	3,053
12	5,0043	4,3163	4,6953	0,6880	0,3090	7,2737	3,276
13	5,4488	4,7528	5,1402	0,6960	0,3086	7,8287	3,471
14	5,8977	5,1940	5,5895	0,7037	0,3082	8,3810	3,671
15	6,3509	5,6394	6,0431	0,7115	0,3078	8,9261	3,861
20	8,6787	7,9300	8,3729	0,7487	0,3058	11,592	4,735
25	11,1046	10,3204	10,8009	0,7842	0,3037	14,160	5,484
30	13,6215	12,8032	13,3198	0,8183	0,3017	16,646	6,137
35	16,2240	15,3731	15,9242	0,8509	0,2998	19,067	6,718
40	18,9071	18,0248	18,6093	0,8823	0,2978	21,429	7,233
45	21,6668	20,7540	21,3709	0,9128	0,2959	23,737	7,695
50	24,4989	23,5564	24,2050	0,9425	0,2944	25,994	8,120
55	27,4006	26,4294	27,1086	0,9712	0,2920	28,213	8,483
60	30,3663	29,3669	30,0760	0,9994	0,2903	30,385	8,826
65	33,3947	32,3680	33,1063	1,0267	0,2884	32,526	9,137
70	36,4822	35,4289	36,1957	1,0533	0,2865	34,636	9,421
75	39,6261	38,5466	39,3414	1,0795	0,2847	36,708	9,681

geben, daß jedoch die berechneten Funktionen den beim Experiment bei etwa 10 Stunden Reaktionszeit beginnenden Steilanstieg aller Funktionen nicht aufweisen. Zunächst wurde geprüft, inwieweit bei gleichen Werten von K_1 und K_2 eine Änderung der berechneten Funktionen etwa durch andere Werte der Reaktionskonstanten möglich ist, wobei für die Anfangswerte $A = 0$, $W = 0,01$ die folgende Gruppe von Reaktionskonstanten verwendet wurde:

$$\left. \begin{array}{ll} c_1 = 6,7096 & c_3 = 44,034 \\ k_2 = 199,7 & c_4 = 0,07423 \end{array} \right\} \quad (15)$$

Dabei zeigte sich, daß zwar die Funktionen im ganzen andere Verläufe haben, daß aber der Charakter der Funktionen etwa derselbe bleibt. Wie sich aus den mathematischen Formulierungen in Teil B ersehen

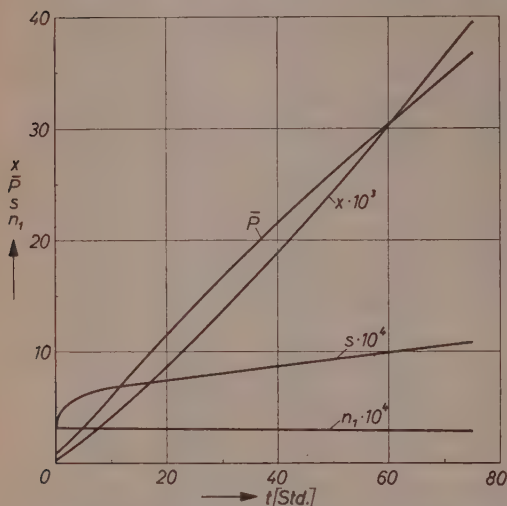


Abb. 2. ϵ -Caprolactampolymerisation bei längeren Reaktionszeiten nach dem Primärsystem. Ergebnisse der schrittweisen Integration für das Anfangswertepaar ($A = 0$, $W = 0,01$) $\cdot x$ = Lactamumsatz, \bar{P} = Zahlenmittelwert des Polymerisationsgrades; s = Gesamtkettenzahl; n_1 = Anzahl der Aminocaprönsäuremoleküle

läßt, ist eine Änderung der gewünschten Art nur bei einer Änderung der Verhältniszahlen K_1 und K_2 möglich, wovon wir im Hinblick auf die Gleichgewichtseinstellung Abstand genommen haben. Damit sind die Grenzen der Leistungsfähigkeit des Primäransatzes (1) aufgezeigt, und es wird deutlich, daß der Ansatz durch Reaktionen zu erweitern ist, die erst mit zunehmender Reaktionszeit Einfluß gewinnen, im Endgleichgewicht jedoch nicht mehr in Erscheinung treten. Derartige Reaktionen sind katalysierte Reaktionen und Umamidierungsreaktionen, wie sie bei der früheren Analyse von Versuchsdaten¹ bereits festgestellt worden sind. Offenbar lassen sich die Ergebnisse der obigen Berechnungen im Hinblick auf die experimentellen Befunde am einfachsten dadurch verstehen, daß man die Anfangsreaktion (8a) als eine Reaktion ansieht, die sowohl unkatalysiert als auch durch Endgruppen katalysiert verlaufen kann⁸. Über die Integration erweiterter Reaktionssysteme berichten wir in nachfolgenden Mitteilungen, wobei auch der von HERMANS⁹ experimentell festgestellte Maximumverlauf der Aminocaprönsäurekonzentration mit in die Betrachtungen einbezogen werden soll.

⁸ P. H. HERMANS (Utrecht) ist unabhängig von uns zu derselben Auffassung gelangt (Privatmitteilung).

⁹ P. H. HERMANS, J. appl. Chem. 5 (1955) 493 und Privatmitteilungen.

B. Mathematischer Teil

1. Formulierung des mathematischen Problems

Durch einige elementare Umformungen läßt sich das System (8) auf folgende Form bringen:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} + bx &= a + bv - c_1(v - q) - av + c_1x(x - q) \\ \dot{q} &= c_3(x - q)^2 - c_4q(W - x + q) \\ \dot{v} &= 2c_3(x - q)(x - v) - 2c_4(v - q)(W - x + q) \end{aligned} \right\} \quad (16a)$$

mit den Abkürzungen

$$a = c_1 W = 0,067096, \quad b = c_1(1 + W) + k_2 = 206,48. \quad (16b)$$

Wir wollen vorerst die Lösungen $x(t)$, $q(t)$, $v(t)$ nur für das Anfangsstadium der Reaktion ermitteln und machen deshalb die Voraussetzung

$$0 \leq x, \quad q, \quad v \leq 0,05. \quad (17a)$$

Dann gilt

$$|-av + c_1x(x - q)| \ll |a + bv - c_1(v - q)|. \quad (17b)$$

Man darf deshalb den links stehenden Term als vernachlässigbar klein ansehen. Das bedeutet, daß das Anfangsstadium der Reaktion in guter Näherung durch folgendes System beschrieben wird:

$$\left. \begin{aligned} \dot{x} + bx &= a + bv - c_1(v - q) \\ \dot{q} &= c_3(x - q)^2 - c_4q(W - x + q) \\ \dot{v} &= 2c_3(x - q)(x - v) - 2c_4(v - q)(W - x + q). \end{aligned} \right\} \quad (17c)$$

Als Anfangsbedingungen schreiben wir vor

$$x(0) = A, \quad q(0) = v(0) = 0. \quad (17b)$$

2. Lösung durch Iteration für das Anfangsstadium der Reaktion

Auf die Lösung des Systems (17c) durch Iterationsverfahren wurde viel Mühe verwandt. Die Ergebnisse waren enttäuschend in dem Sinne, daß der Konvergenzbereich der Iterationsverfahren zu klein ist. Der Konvergenzbereich ist etwa $0 \leq t \leq 3$. Trotzdem ist das Iterationsverfahren von großer praktischer Bedeutung, weil es gestattet, das

Anfangsstadium der Reaktion an Hand von geschlossenen Formeln rasch und mit genügender Genauigkeit zu berechnen und weil es gewisse Ausgangswerte für ein numerisches Verfahren liefert, welches sowohl zur Lösung des vereinfachten Systems (17c) als auch des ursprünglichen Systems (16a) über längere Reaktionszeiten hervorragend geeignet ist.

Wegen $q(0) = 0$ und $v(0) = 0$ gehen wir bei dem Iterationsverfahren von den nullten Näherungen

$$q_0(t) = 0, \quad v_0(t) = 0$$

aus und können dann mit Hilfe der ersten Gleichung des Systems (17c) bereits $x_0(t)$ berechnen. Aus

$$\dot{x}_0 + b x_0 = a \quad \text{folgt} \quad x_0 = \frac{a}{b} + \left(A - \frac{a}{b}\right) e^{-bt}.$$

Setzt man das in die zweite und dritte Gleichung des Systems (17c) ein, so erhält man durch Integration

$$q_1 = c_3 \left[\frac{a^2}{b^2} t + \frac{2a}{b^2} \left(A - \frac{a}{b}\right) (1 - e^{-bt}) + \frac{1}{2b} \left(A - \frac{a}{b}\right)^2 (1 - e^{-2bt}) \right] \quad (18a)$$

$$v_1 = 2q_1. \quad (18b)$$

Aus

$$\dot{x}_1 + b x_1 = a + b v_1 - c_1(v_1 - q_1)$$

findet man

$$x_1 = x_0 + c_3 \left(2 - \frac{c_1}{b} \right) \left[\frac{a^2}{b^2} t + \frac{2a}{b^2} \left(A - \frac{3a}{2b}\right) (1 - e^{-bt}) - \frac{2a}{b} \left(A - \frac{a}{b}\right) t e^{-bt} + \frac{1}{2b} \left(A - \frac{a}{b}\right)^2 (1 - e^{-bt})^2 \right].$$

Für $t \gg \frac{1}{b}$ gilt insbesondere:

$$q_1 \sim c_3 \left(\frac{A^2}{2b} + \frac{aA}{b^2} - \frac{3a^2}{2b^3} \right) + c_3 \frac{a^2}{b^3} t \quad (19a)$$

$$x_1 \sim \frac{a}{b} + c_3 \left(2 - \frac{c_1}{b} \right) \left(\frac{A^2}{2b} + \frac{aA}{b^2} - \frac{5a^2}{2b^3} \right) + c_3 \left(2 - \frac{c_1}{b} \right) \frac{a^2}{b^3} t. \quad (19b)$$

Für nicht zu große Werte A , beispielsweise für $0 \leq A \leq 0,03$ liefert die erste Iteration bereits genügend genaue Ergebnisse im Bereich $0 \leq t \leq 1$. Wir werden im Folgenden die Ergebnisse (18) und (19) in erster Linie dazu benutzen, um gewisse „scheinbare Anfangswerte“ zu

berechnen. Als scheinbare Anfangswerte definieren wir nach (19a), (18b), (19b) die Werte

$$X_0 = \frac{a}{b} + c_3 \left(2 - \frac{c_1}{b} \right) \left(\frac{A^2}{2b} + \frac{aA}{b^2} - \frac{5a^2}{2b^3} \right) \quad (20a)$$

$$Q_0 = c_3 \left(\frac{A^2}{2b} + \frac{aA}{b^2} - \frac{3a^2}{2b^3} \right) \quad (20b)$$

$$V_0 = 2Q_0.$$

In Tab. 3 sind die scheinbaren Anfangswerte X_0 , Q_0 , V_0 angegeben, und zwar erstens für $A = 0$, $W = 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10$ und zweitens für $A = W = 0,01, 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10$. In Tab. 4 findet man die Funktionen der ersten Iteration $x_1(t)$, $q_1(t)$ und $v_1(t)$ für die Parameterpaare ($A = 0$, $W = 0,01$) und ($A = 0,01$, $W = 0,01$). Ein Vergleich dieser Werte mit den Ergebnissen der numerischen Integration (Tabelle 1) zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung.

Tabelle 3. *Scheinbare Anfangswerte X_0 , Q_0 , V_0*

	$A = 0$			$A = W$		
W	$X_0 \cdot 10^3$	$Q_0 \cdot 10^3$	$V_0 \cdot 10^3$	$X_0 \cdot 10^3$	$Q_0 \cdot 10^3$	$V_0 \cdot 10^3$
0,01	0,32225	-0,00083	-0,00165	0,86843	0,27677	0,55354
0,02	0,63888	-0,00330	-0,00660	2,8228	1,1067	2,2134
0,04	1,25536	-0,01317	-0,02635	9,9853	4,4238	8,8476
0,06	1,84957	-0,02958	-0,05916	21,4787	9,9468	19,8936
0,08	2,42162	-0,05249	-0,10498	37,294	17,671	35,342
0,10	2,97166	-0,08185	-0,16371	57,423	27,592	55,184

3. Angenäherte schrittweise Integration eines vereinfachten Systems für längere Reaktionszeiten

Die schrittweise Integration des Systems (17c) macht keine prinzipiellen Schwierigkeiten, wenn man davon absieht, Fehlerschranken angeben zu wollen. Ein Versuch läßt aber sofort erkennen, daß außerordentlich kleine Schrittweiten erforderlich sind. Als größtmögliche Schrittweite ergibt sich $\Delta t \approx \frac{1}{b} \approx \frac{1}{200}$. Zu einer Berechnung der Reaktion über eine Reaktionsdauer von 100 Stunden wären also wenigstens 20000 Schritte erforderlich. Das ist ohne elektronische Rechenanlagen nicht zu bewältigen.

Tabelle 4. Anfangsstadium der ϵ -Caprolactampolymerisation.
 Erste Iterationslösungen $x_1(t)$, $q_1(t)$, $v_1(t)$ des Primärsystems
 für $A = 0$ und $A = 0,01$ bei $W = 0,01$

t	$(A = 0, W = 0,01)$			$(A = 0,01, W = 0,01)$		
	$x_1 \cdot 10^3$	$q_1 \cdot 10^3$	$v_1 \cdot 10^3$	$x_1 \cdot 10^3$	$q_1 \cdot 10^3$	$v_1 \cdot 10^3$
0	0	0	0	10,0000	0	0
0,002	0,10995	0,00001	0,00002	6,78577	0,14848	0,29696
0,004	0,18269	0,00006	0,00012	4,72600	0,21610	0,43220
0,006	0,23089	0,00015	0,00030	3,39351	0,24747	0,49495
0,008	0,26286	0,00028	0,00057	2,52592	0,26243	0,52486
0,010	0,28411	0,00045	0,00089	1,95884	0,26982	0,53965
0,012	0,29829	0,00063	0,00126	1,58725	0,27366	0,54733
0,014	0,30780	0,00083	0,00165	1,34315	0,27579	0,55158
0,016	0,31422	0,00103	0,00207	1,18273	0,27705	0,55411
0,018	0,31862	0,00125	0,00249	1,07726	0,27787	0,55575
0,02	0,32167	0,00147	0,00293	1,00787	0,27845	0,55690
0,03	0,32965	0,00259	0,00517	0,89196	0,28011	0,56022
0,04	0,33111	0,00372	0,00744	0,87955	0,28131	0,56261
0,05	0,33341	0,00486	0,00971	0,87986	0,28245	0,56490
0,06	0,33566	0,00599	0,01199	0,88186	0,28359	0,56718
0,07	0,33790	0,00713	0,01426	0,88407	0,28473	0,56945
0,08	0,34013	0,00827	0,01653	0,88630	0,28586	0,57172
0,09	0,34237	0,00940	0,01881	0,88854	0,28700	0,57400
0,10	0,34461	0,01054	0,02108	0,89078	0,28814	0,57627
0,15	0,35579	0,01622	0,03245	0,90196	0,29382	0,58764
0,20	0,36989	0,02191	0,04381	0,91314	0,29950	0,59900
0,25	0,37815	0,02759	0,05518	0,92432	0,30518	0,61037
0,30	0,38933	0,03327	0,06654	0,93550	0,31087	0,62174
0,50	0,43406	0,05600	0,11201	0,98023	0,33360	0,66720
1,00	0,54587	0,11284	0,22567	1,09204	0,39043	0,78086

Auf Grund der Tatsache, daß der Parameter b so groß ist, läßt sich aber die erste der drei Gleichungen (17c) in guter Näherung durch eine andere ersetzen, die wesentlich größere Schrittweiten erlaubt. Um zu dieser Ersatzgleichung zu gelangen, betrachten wir die gewöhnliche Differentialgleichung

$$\dot{x} + \gamma(t)x = q(t) \quad \text{mit der Anfangsbedingung} \quad x(0) = A.$$

Wir schreiben diese Differentialgleichung in der Form

$$x = \frac{q}{\gamma} - \frac{\dot{x}}{\gamma}$$

und bilden mit ihr rekursiv die Funktionenfolge

$$x_0(t) = \frac{\varphi(t)}{\gamma(t)}, \quad x_n(t) = \frac{\varphi(t)}{\gamma(t)} - \frac{\dot{x}_{n-1}(t)}{\gamma(t)} \quad \text{für } n = 1, 2, 3, \dots, m.$$

Dabei müssen wir die Funktionen $\varphi(t)$ und $\gamma(t)$ in einem Bereich $t_a \leq t \leq t_b$ als m Mal differenzierbar voraussetzen.

Im Einzelnen ergibt sich

$$x_0 = \frac{\varphi}{\gamma}, \quad x_1 - x_0 = -\frac{1}{\gamma} \left(\frac{\varphi}{\gamma} \right)', \quad x_2 - x_1 = -\frac{1}{\gamma} \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{\varphi}{\gamma} \right)' \right]',$$

$$x_3 - x_2 = -\frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{1}{\gamma} \left[\frac{1}{\gamma} \left(\frac{\varphi}{\gamma} \right)' \right]' \right\}', \dots$$

Denkt man sich die gesuchte Lösung $x(t)$ aufgespalten in der Form

$$x(t) = x_n(t) + u_n(t),$$

so erhält man für die „Restfunktion“ $u_n(t)$ die Differentialgleichung

$$\dot{u}_n + \gamma(t)u_n = \gamma(t)[x_{n+1}(t) - x_n(t)]$$

mit der Anfangsbedingung

$$u_n(0) = A - x_n(0).$$

Wenn die Folge der $(x_{n+1} - x_n)$ gegen Null konvergiert, wenn also insbesondere für den speziellen Index $n = m$

$$x_{m+1}(t) - x_m(t) \equiv 0$$

ist, so ergibt sich die gesuchte Lösung in der Form

$$x(t) = x_m(t) + [A - x_m(0)]e^{-g(t)}$$

mit

$$g(t) = \int_0^t \gamma(\tau) d\tau.$$

Dieser Sonderfall liegt beispielsweise vor, wenn $\gamma(t)$ konstant und $\varphi(t)$ ein Polynom m -ten Grades ist.

Auch wenn die Funktionenfolge $x_{n+1}(t) - x_n(t)$ nicht gegen Null konvergiert, liefert das angegebene Verfahren unter gewissen Voraussetzungen eine sehr brauchbare Näherungslösung. Es sei

$$\gamma(t) \geq b > 0 \quad \text{für } 0 \leq t \leq T,$$

$$|x_m(t)| \gg |x_{m+1}(t) - x_m(t)| \quad \text{für } 0 \leq t \leq T.$$

Dann ist die Exponentialfunktion $e^{\sigma(t)}$ in $0 \leq t \leq T$ monoton, und man kann in der Lösung

$$x(t) = x_m(t) + e^{-\sigma(t)} \left\{ A - x_m(0) + \int_0^t e^{\sigma(\tau)} \gamma(\tau) [x_{m+1}(\tau) - x_m(\tau)] d\tau \right\}$$

das Integral nach dem zweiten Mittelwertsatz der Integralrechnung abschätzen. Formt man das Integral zunächst durch eine partielle Integration um und wendet dann erst den Mittelwertsatz an, so entsteht

$$x(t) = x_m(t) + [A - x_m(0)] e^{-\sigma(t)} + [x_{m+1}(\zeta) - x_m(\zeta)] [1 - e^{-\sigma(t)}]$$

mit

$$0 \leq \zeta \leq t.$$

Wegen unserer Voraussetzungen gilt nun

$$|x_{m+1}(\zeta) - x_m(\zeta)| [1 - e^{-\sigma(t)}] \ll |x_m(t)| \quad \text{für } 0 \leq t \leq T.$$

Also ist

$$x(t) \approx x_m(t) + [A - x_m(0)] e^{-\sigma(t)}$$

eine Näherungslösung der Differentialgleichung im Bereich $0 \leq t \leq T$. Da die Exponentialfunktion wegen $\gamma(t) \geq b > 0$ für $0 \leq t \leq T$ monoton abnimmt, stellt sogar

$$x(t) \approx x_m(t) \quad \text{für } \text{Max} \frac{1}{b} \left\{ 1 + \ln \left| \frac{A - x_m(0)}{x_m(t)} \right| \right\} \ll t \leq T$$

eine brauchbare Näherungslösung dar.

Dieses Ergebnis wenden wir jetzt auf die erste der Gleichungen (17c) an. Hier ist $\gamma(t) = b = \text{konst.}$, so daß ein besonders einfacher Fall vorliegt. Eine Proberechnung zeigte außerdem, daß man bereits mit $m = 1$ außerordentlich genaue Näherungen erhält. Wir brauchen also nur die drei Funktionen zu betrachten

$$\begin{aligned} x_0 &= \frac{a}{b} + v - \frac{c_1}{b} (v - q) \\ x_1 - x_0 &= -\frac{1}{b} \left[\dot{v} - \frac{c_1}{b} (\dot{v} - \dot{q}) \right] \\ x_2 - x_1 &= \frac{1}{b^2} \left[\ddot{v} - \frac{c}{b} (\ddot{v} - \ddot{q}) \right]. \end{aligned}$$

Dabei gilt für $t \geq 0$ insbesondere

$$|x_0| \gg |x_1 - x_0| \gg |x_2 - x_1|. \quad (21a)$$

Die gesuchte Ersatzgleichung lautet also für $x(0) = A$, $v(0) = 0$, $q(0) = 0$ wie folgt:

$$x(t) = \frac{a}{b} + v(t) - \frac{c_1}{b} [v(t) - q(t)] - \frac{1}{b} \left\{ \dot{v}(t) - \frac{c_1}{b} [\dot{v}(t) - \dot{q}(t)] \right\} + \left\{ A - \frac{a}{b} + \frac{1}{b} \dot{v}(0) - \frac{c_1}{b^2} [\dot{v}(0) - \dot{q}(0)] \right\} e^{-bt}.$$

Die Voraussetzung (21 a) ist um so mehr erfüllt, je größer b ist. Der vorliegende Wert $b = 206,48$ ist als genügend groß anzusehen.

Die letzte Beziehung kann weiter vereinfacht werden zu

$$x(t) = \frac{a}{b} + v - \frac{c_1}{b} (v - q) - \frac{1}{b} \left[\dot{v} - \frac{c_1}{b} (\dot{v} - \dot{q}) \right] \quad (21 b)$$

für $t \gg \frac{1}{b}$.

Wir ersetzen demgemäß das System (17 c) durch das folgende

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{a}{b} + v - \frac{c_1}{b} (v - q) - \frac{1}{b} \left[\dot{v} - \frac{c_1}{b} (\dot{v} - \dot{q}) \right] \\ \dot{q} &= c_3 (x - q)^2 - c_4 q (W - x + q) \\ \dot{v} &= 2c_3 (x - q) (x - v) - 2c_4 (v - q) (W - x + q). \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

An sich ist dieses System bei vorgegebenen Anfangsbedingungen $x(0) = A$, $q(0) = 0$, $v(0) = 0$ nur für $t \gg \frac{1}{b}$ und für große b -Werte brauchbar. Mit den durch (20) definierten „scheinbaren Anfangswerten“ X_0 , Q_0 , V_0 kann man aber das System (22) auch von $t = 0$ ausgehend integrieren. Die so gefundenen Lösungen sind aber nur für $t \gg \frac{1}{b}$ (näherungsweise) richtig. Die Lösung des Systems (22) ergibt z. B. für $x(t)$ eine Funktion, die von X_0 im Punkte $t = 0$ ausgehend asymptotisch in die richtige Lösung übergeht, wie es in Abb. 3 angedeutet ist.

Die durch (20) angegebenen Werte X_0 , Q_0 , V_0 sind nur Näherungswerte. Setzt man sie in (22) ein,

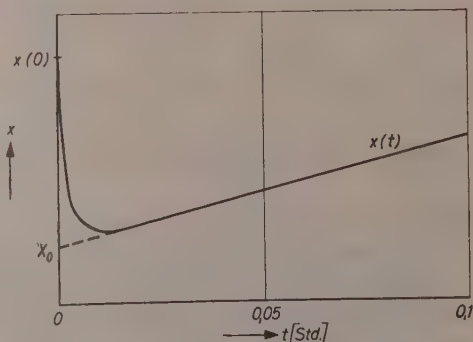


Abb. 3. Schematische Darstellung „scheinbarer Anfangswerte“. — = Lösung des ursprünglichen Systems (vgl. Abb. 1 b); --- = Lösung des vereinfachten Systems (22).

so sind die drei Gleichungen nicht exakt befriedigt. Man könnte diese Werte durch Iteration verbessern, so daß (22) beliebig genau erfüllt wird. Da das System aber durch ein Verfahren der schrittweisen Integration gelöst werden soll, bei dem ohnedies gewisse Verfahrensfehler in Kauf genommen werden müssen, dürfen die durch (20) angegebenen scheinbaren Anfangswerte als ausreichend genau angesehen werden.

Bei der Untersuchung des Systems (22) brauchen keine übertriebenen Genauigkeitsforderungen beachtet zu werden, da nur geklärt werden soll, ob diese Gleichungen die chemische Reaktion prinzipiell richtig beschreiben. Das für diesen Zweck geeignete Verfahren der schrittweisen Integration ergibt sich dann folgendermaßen:

Die Funktionswerte für $t = n \cdot \Delta t = t_n$ seien bekannt:

$$x(t_n) \equiv x_n, \quad q(t_n) \equiv q_n, \quad v(t_n) \equiv v_n.$$

Die zugehörigen Funktionen

$$\dot{q}(x_n, q_n) \equiv \dot{q}_n, \quad \dot{v}(x_n, q_n, v_n) \equiv \dot{v}_n$$

lassen sich mit Hilfe von (22) berechnen. Dann gilt näherungsweise:

$$q_{n+1} = q_n + (3\dot{q}_n - \dot{q}_{n-1}) \frac{\Delta t}{2} \quad (23a)$$

$$v_{n+1} = v_n + (3\dot{v}_n - \dot{v}_{n-1}) \frac{\Delta t}{2} \quad (23b)$$

$$x_{n+1} = \frac{a}{b} + v_{n+1} - \frac{c_1}{b} (v_{n+1} - q_{n+1}) - \frac{1}{b} \left[\dot{v}_n - \frac{c_1}{b} (\dot{v}_n - \dot{q}_n) \right]. \quad (23c)$$

Als Startwerte wählen wir dabei vereinbarungsgemäß:

$$\begin{aligned} q_0 &= Q_0, & v_0 &= v_0 \\ \dot{q}_0 &= \dot{q}(X_0, Q_0), & \dot{v}_0 &= \dot{v}(X_0, Q_0, V_0). \end{aligned}$$

Hiervon ausgehend lassen sich mit dem Formelsatz (23) die Werte q_1, v_1, x_1 und alle folgenden schrittweise berechnen.

Mit diesen Formeln wurde das System für $0 \leq t \leq 75$ tatsächlich numerisch integriert, vgl. Tab. 2¹⁰ und Abb. 2. Im Bereich $0 \leq t \leq 10$ erwies sich die Schrittweite $\Delta t = 0,25$, im Bereich $10 < t \leq 75$ die

¹⁰ Die in Tab. 2 angegebenen scheinbaren Anfangswerte weichen ein wenig von den Werten X_0, Q_0, V_0 für $A = 0$ in Tab. 3 ab; das liegt daran, daß diese Werte nach einem etwas groberen Verfahren berechnet wurden.

Schrittweite $\Delta t = 1$ als ausreichend klein. Diese Schrittweiten sind also etwa 50 bzw. 200 mal größer als die bei der numerischen Integration des ursprünglichen Systems erforderlichen.

4. Prüfung der numerischen Lösung durch strenge Lösung eines Primitivsystems

In dem System (22) sind die mit \dot{v} und \dot{q} behafteten Terme der ersten Gleichung vernachlässigbar klein. In der zweiten und dritten Gleichung sind die bei der Konstanten c_4 stehenden Terme wegen $|c_4| \ll |c_3|$ im Anfangsstadium der Reaktion vernachlässigbar klein. Das Anfangsstadium der Reaktion wird also angenähert durch folgendes „Primitivsystem“ beschrieben

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{a}{b} + V - \frac{c_1}{b} (V - Q) \\ \dot{Q} &= c_3 (X - Q)^2 \\ \dot{V} &= 2c_3 (X - Q) (X - V) . \end{aligned} \right\} \quad (24a)$$

Das System (24a) läßt sich streng lösen. Setzt man nämlich in der zweiten und dritten Gleichung für X den durch die erste Gleichung gegebenen Ausdruck ein, so entsteht ein System von zwei Gleichungen mit nur zwei unbekannten Funktionen

$$\dot{Q} = c_3 \left[\frac{a}{b} + \left(1 - \frac{c_1}{b} \right) (V - Q) \right]^2 \quad (24b)$$

$$\dot{V} = 2c_3 \left[\frac{a}{b} + \left(1 - \frac{c_1}{b} \right) (V - Q) \right] \left[\frac{a}{b} - \frac{c_1}{b} (V - Q) \right]. \quad (24c)$$

Mit der Abkürzung

$$R = V - Q \quad (25a)$$

erhält man, wenn man die erste dieser beiden Gleichungen von der zweiten subtrahiert,

$$\dot{R} = c^3 \left[\frac{a}{b} + \left(1 - \frac{c_1}{b} \right) R \right] \left[\frac{a}{b} - \left(1 + \frac{c_1}{b} \right) R \right]. \quad (25b)$$

Damit haben wir eine gewöhnliche Differentialgleichung für $R(t)$ allein, die sich durch Trennung der Variablen lösen läßt. Man kann nämlich (25b) in folgender Form schreiben

$$\left(\frac{1}{R + \frac{a}{b - c_1}} - \frac{1}{R - \frac{a}{b + c_1}} \right) dR = \frac{2ac_3}{b} dt.$$

Mit den Anfangsbedingungen

$$V(0) = Q(0) = 0, \quad \text{also} \quad R(0) = 0$$

erhält man daraus die Lösung in der Form

$$\frac{\left(R + \frac{a}{b - c_1}\right)}{\left(R - \frac{a}{b + c_1}\right)} = -\frac{b + c_1}{b - c_1} e^{\frac{2ac_3}{b}t}.$$

Auflösung nach R ergibt

$$R(t) = \frac{a}{b} \frac{Tg \frac{ac_3}{b}t}{1 + \frac{c_1}{b} Tg \frac{ac_3}{b}t}. \quad (25c)$$

Aus (24b) und (25a) folgt

$$Q(t) = c_3 \int_0^t \left[\frac{a}{b} + \left(1 - \frac{c_1}{b}\right) R(z) \right]^2 dz.$$

Die Integration ist formelmäßig durchführbar. Nach mehreren Umformungen findet man

$$Q(t) = \frac{2a^2c_3}{(b+c_1)^2}t - \frac{b-c_1}{b+c_1}R(t) + \frac{2ab}{(b+c_1)^2}f(t) \quad (26a)$$

mit

$$f(t) = \ln \left(\cos \frac{ac_3}{b}t + \frac{c_1}{b} \sin \frac{ac_3}{b}t \right).$$

Für $t \rightarrow +\infty$ gilt die asymptotische Formel

$$f(t) \sim -\ln \frac{2b}{b+c_1} + \frac{ac_3}{b}t.$$

Mit der Definition (25a) und der ersten Gleichung des Systems (24a) erhält man sofort die beiden anderen Funktionen der Primitivlösung

$$X(t) = \frac{a}{b} + \left(1 - \frac{c_1}{b}\right) R(t) + Q(t) \quad (26b)$$

$$V(t) = R(t) + Q(t). \quad (26c)$$

Für $t \rightarrow +\infty$ gelten die asymptotischen Formeln

$$X(t) \sim \frac{a}{b} \frac{2b}{b+c_1} + \frac{ab}{(b+c_1)^2} \left[1 - \frac{c_1}{b} - 2 \ln \frac{2b}{b+c_1} \right] + \frac{4a^2c_3}{(b+c_1)^2}t$$

$$Q(t) \sim X(t) - \frac{a}{b} \frac{2b}{b+c_1}$$

$$V(t) \sim X(t) - \frac{a}{b} \frac{b}{b+c_1}.$$

Die Funktionen $X(t)$, $Q(t)$, $V(t)$ werden also für $t \rightarrow \infty$ parallele Geraden mit den Abständen

$$X(t) - V(t) \sim V(t) - Q(t) \sim \frac{ab}{b(b+c_1)}$$

und der Neigung

$$X'(t) \sim Q'(t) \sim V'(t) \sim \frac{4a^2c_3}{(b+c_1)^2}.$$

In Tab. 5 sind die Lösungen X , Q , V des Primitivsystems (24a) für $t = 0(0,5) 5(1) 10(2) 20$ zahlenmäßig angegeben und in Abb. 4 graphisch dargestellt. Es bestätigen sich alle hier gemachten Aussagen.

Tabelle 5. Die Lösungen X , Q , V des Primitivsystems (24a) für das Parameterpaar ($A = 0$, $W = 0,01$)

t (Std)	$X \cdot 10^3$	$Q \cdot 10^3$	$V \cdot 10^3$	$(X-Q) \cdot 10^3$	$(X-V) \cdot 10^3$	\bar{P}
0	0,3250	0	0	0,3250	0,3250	—
0,5	0,4460	0,0669	0,1228	0,3791	0,3231	1,176
1,0	0,5847	0,1552	0,2632	0,4295	0,3215	1,361
1,5	0,7393	0,2654	0,4194	0,4740	0,3200	1,560
2,0	0,9076	0,3963	0,5889	0,5112	0,3187	1,775
2,5	1,0876	0,5458	0,7693	0,5419	0,3183	2,007
3,0	1,2752	0,7106	0,9583	0,5646	0,3169	2,259
3,5	1,4702	0,8879	1,1539	0,5823	0,3163	2,525
4,0	1,6702	1,0748	1,3544	0,5954	0,3158	2,805
4,5	1,8740	1,2688	1,5584	0,6052	0,3156	3,096
5,0	2,0805	1,4684	1,7651	0,6121	0,3154	3,399
6,0	2,4987	1,8780	2,1837	0,6207	0,3150	4,026
7,0	2,9206	2,2955	2,6057	0,6251	0,3149	4,672
8,0	3,3455	2,7182	3,0307	0,6273	0,3148	5,333
9,0	3,7709	3,1425	3,4562	0,6284	0,3147	6,001
10,0	4,1969	3,5680	3,8822	0,6289	0,3147	6,673
12,0	5,0495	4,4202	4,7348	0,6293	0,3147	8,024
14,0	5,9024	5,2730	5,5877	0,6294	0,3147	9,378
16,0	6,7554	6,1259	6,4406	0,6295	0,3148	10,731
18,0	7,6083	6,9789	7,2936	0,6294	0,3147	12,088
20,0	8,4614	7,8319	8,1466	0,6295	0,3148	13,441

In Abb. 5 sind schließlich die chemisch wichtigen Integralfunktionen x , s und n_1 des Primitivsystems mit den entsprechenden Funktionen des ursprünglichen Systems (22) zusammengezeichnet. Daraus ergibt sich, daß die Primitivlösung im Anfangsstadium der Reaktion überraschend gut mit der durch schrittweise Integration des ursprünglichen Systems (22) gefundenen Lösung übereinstimmt. Das ist eine

gewisse Bestätigung für die mathematische Zuverlässigkeit des hier angewandten Verfahrens der schrittweisen Integration. Der Wert streng lösbarer Primitivsysteme darf aber darüber hinaus nicht überschätzt werden. In unserem Falle macht beispielsweise das Aufsuchen

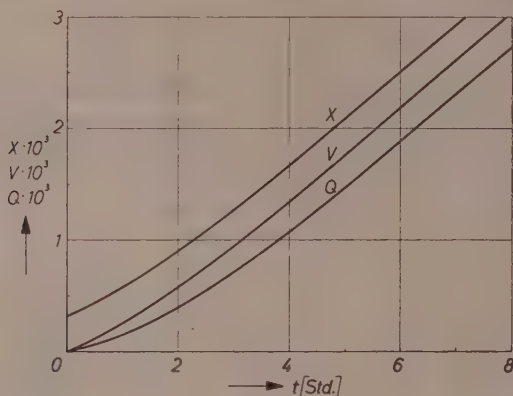


Abb. 4. Die Lösungen $X(t)$, $Q(t)$, $V(t)$ des Primärsystems (24a) für das Parameterpaar ($A = 0$, $W = 0,01$)

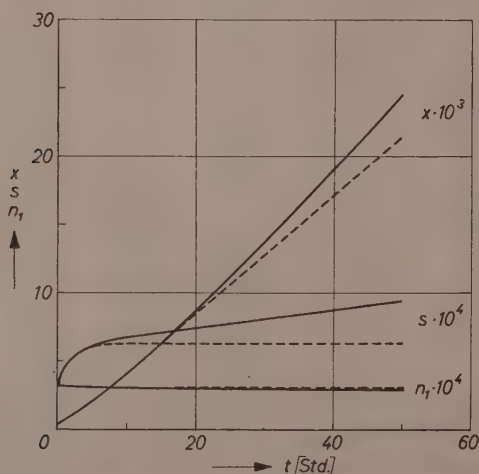


Abb. 5. Vergleich der chemisch wichtigen Integralfunktionen x , s und n_1 des Primärsystems (24a) mit denen des Systems (22) für das Parameterpaar ($A = 0$, $W = 0,01$)

der formelmäßigen Lösung des Primitivsystems und ihre numerische Auswertung mehr Arbeit als die schrittweise Integration des ursprünglichen Systems (17c).

Für die Genehmigung zur Veröffentlichung der vorliegenden Arbeit möchten wir dem Vorstand der *Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G.*, Wuppertal, auch an dieser Stelle danken.

Gemeinsame Mitteilung aus dem
 Institut für Praktische Mathematik
 (IPM, Prof. Dr. A. WALTHER) der Technischen Hochschule Darmstadt
 und aus dem
 Forschungsinstitut der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.G.
 (Dr. E. HEISENBERG), Werk Obernburg

Hochverdichteter Wasserdampf I. Elektrolytische Leitfähigkeit in KCl - H_2O -Lösungen bis $750^\circ C$

Von

E. U. FRANCK

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 21. 3. 1956)

Zusammenfassung

Um die Voraussetzungen zur Bildung von Ionen aus gelösten Stoffen zu prüfen, wurde die elektrolytische Leitfähigkeit von Kaliumchlorid in Wasser und Wasserdampf bis $750^\circ C$ und maximal 2700 at gemessen. Das Molverhältnis $KCl : H_2O$ lag zwischen $1,8 \cdot 10^{-5}$ und $1,8 \cdot 10^{-4}$. Die Meßanordnung wird beschrieben. Bei Dampfdichten unter $0,2 \text{ g/cm}^3$ ist die Leitfähigkeit kaum merklich. Danach steigt sie mit zunehmender Dichte steil an und erreicht bei $500^\circ C$ und $0,5 \text{ g/cm}^3$ Lösungsdichte Maximalwerte vom Zehnfachen der entsprechenden Beträge bei Raumtemperatur. Oberhalb $0,7 \text{ g/cm}^3$ nimmt die Ionenbeweglichkeit langsam ab. Mit wachsendem Kaliumchlorid-Molenbruch verschiebt sich das Maximum zu hohen Dichten.

Einleitung und Problemstellung

Hochverdichteter Wasserdampf löst bestimmte feste Stoffe wie KOH , KCl , $NaCl$ oder SiO_2 in beträchtlicher Menge. Die Bedeutung dieser Lösungen für die hydrothermale Mineralbildung, für die Züchtung synthetischer Kristalle sowie für die Versalzung von Hochdruckkesseln und Turbinen hat in neuerer Zeit zu quantitativen Bestimmungen solcher Löslichkeiten geführt^{1, 2, 3, 4, 5}. Beispielsweise enthält

¹ F. SPILLNER, Chem. Fabrik **13** (1940) 405.

² A. ÖLANDER und H. LIANDER, Acta chem. scand. **4** (1950) 1437.

³ G. C. KENNEDY, Econ. Geol. **45** (1950) 629.

⁴ C. S. COPELAND, I. SILVERMANN und S. W. BENSON, J. chem. Physics **21** (1953) 12.

⁵ G. W. MOREY und J. M. HESSELGESSER, Econ. Geol. **46** (1951) 821; Bowen Amer. J. Sci. **250** (1952) 343.

Wasserdampf von 400 °C und 250 at⁶ im Kontakt mit festem Kaliumchlorid nach JASMUND⁷ etwa 1 g *KCl* je 1000 g *H₂O*. Die wesentliche Ursache der Löslichkeit ist die Solvatation der gelösten Teilchen im hochverdichteten Dampf^{8, 9}.

Da Alkalichloride in normaler wäßriger Lösung völlig in Ionen zerfallen, beim Verdampfen aber neutrale Molekeln bilden, so stellt sich die Frage nach der Beschaffenheit dieser Salze im überkritischen Wasserdampf. Man muß erwarten, alle Übergangszustände zwischen verschwindender und vollständiger Dissoziation zu finden, wenn man Dichte und Temperatur des überkritischen Wassers in genügend weiten Bereichen variiert. Daraus folgt die umfassendere Frage nach dem Verhalten des Wassers als elektrolytischem Lösungsmittel über ein erweitertes Zustandsfeld von unterkritischen bis zu weit überkritischen Temperaturen und von Dichten nahe bei 1 g/cm³ bis zu solchen von ~ 0,1 g/cm³.

Die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit überkritischer Lösungen ist der einfachste Weg zur Beantwortung dieser Frage. In Alkoholen, *SO₂*, *NH₃* u. a. wasserähnlichen Lösungsmitteln wurden solche Messungen schon früher durchgeführt^{10, 11, 12}. Im Wasser bereiten sie wesentlich größere Schwierigkeiten. Kritische Temperatur und kritischer Druck des Wassers liegen sehr viel höher, und seine chemische Aggressivität in der Wärme ist beträchtlich.

SPILLNER¹ führte zuerst orientierende Leitfähigkeitsmessungen mit *NaCl-H₂O*-Lösungen bei 400° C und 300 at durch. Danach lag die spezifische Leitfähigkeit κ der Dampfösungen mit etwa 0,5 g *NaCl*/1000 g *H₂O* und 0,12 g/cm³ Dichte unter 10⁻⁶ Ohm⁻¹ cm⁻¹. Die einer entsprechend konzentrierten Lösung (0,01 m) unter Normalbedingungen liegt bei 10⁻² Ohm⁻¹ cm⁻¹. Durch gesteigerte Kompression wird jedoch die Solvatation der Ionen begünstigt und dadurch der Dissoziationsgrad des Salzes erheblich vergrößert. Das zeigen die Messungen von FOGO, BENSON und COPELAND¹³. Sie untersuchten *NaCl-H₂O*-Lösungen

⁶ $t_{krit} = 374^\circ \text{C}$, $p_{krit} = 225 \text{ at}$, $\rho_{krit} = 0,329 \text{ g/cm}^3$.

⁷ K. JASMUND, Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. **3** (1952) 380.

⁸ E. U. FRANCK, Z. physik. Chem. Neue Folge **6** (1956) 345.

⁹ R. MOSEBACH, Neues Jb. Mineralog., Abh. **87** (1955) 351.

¹⁰ A. HAGENBACH, Ann. Physik **4**, 8 (1902) 568.

¹¹ C. A. KRAUS, Physic. Rev. **18** (1904) 40, 89.

¹² Vgl. auch die Zusammenstellungen von H. S. BOOTH und R. M. BIDWELL, Chem. Reviews **44** (1949) 477 und von H. S. SMITH, Econ. Geol. **48** (1953) 14.

¹³ I. K. FOGO, S. W. BENSON und C. S. COPELAND, J. chem. Physics **22** (1954) 208, 212.

mit Dichten zwischen 0,2 und 0,4 g/cm³ in einem schmalen, überkritischen Temperaturbereich zwischen 378 und 393° C. Die *NaCl*-Konzentrationen lagen zwischen $20 \cdot 10^{-6}$ und $2000 \cdot 10^{-6}$ mol *NaCl* je 1000 cm³. Die beobachteten Äquivalentleitfähigkeiten, $\Lambda = \kappa/c$, steigen in diesem Dichtebereich bis auf etwa 1200 cm² Ohm⁻¹ mol⁻¹ [$\Lambda_0(\text{NaCl})$ bei 18° C: 109 cm² Ohm⁻¹ mol⁻¹]. Dort ist das Salz offenbar weitgehend dissoziiert. Die gebildeten Ionen müssen ungewöhnlich beweglich sein. In flüssigen Lösungen unter Gleichgewichtsdampfdruck wurde die Leitfähigkeit schon früher durch NOYES und Mitarbeiter¹⁴ bis 306° C hinauf gemessen. Auch dort erreichte die Äquivalentleitfähigkeit bereits das Zehnfache der Standardwerte.

Um die Dissoziationsgrade und die Ionenbeweglichkeit als Funktion von Temperatur und Dichte in einem größeren, zusammenhängenden Zustandsfeld beschreiben zu können, fehlten Leitfähigkeitsmessungen bei wesentlich überkritischen Temperaturen und bei ausreichend hohen Dichten. Durchführung und Ergebnisse solcher Messungen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Meßanordnung

1. Meßgefäß

Zur Leitfähigkeitsmessung in komprimierten, heißen Flüssigkeiten dient im allgemeinen eine Meßzelle nach Art eines Autoklaven. Ihre Wand hat das Potential der einen Elektrode, so daß nur die Gegenelektrode isoliert eingeführt zu werden braucht. SPILLNER¹ und auch FOGO, COPELAND und BENSON¹⁵ benutzten als Isolatoren kleine, geschliffene und gebohrte Saphirzylinder, die mit Hilfe der durchgeführten Elektrode fest vor die Autoklavenöffnung gepreßt wurden. In beiden Arbeiten stieg der Druck jedoch nicht über 300 at.

Vorversuche zeigten, daß sich dieses Isolations- und Dichtungsprinzip nicht bewährte, wenn Temperatur und Druck wesentlich gesteigert wurden. Um in einem größeren überkritischen Temperaturbereich ausreichende Dampfdichten zu erzielen, sind aber beträchtlich höhere Drucke als 300 at notwendig. Daher wurde ein neues Meßgefäß konstruiert. Es zeichnet sich dadurch aus, daß die druckfeste, isolierte

¹⁴ A. A. NOYES, A. C. MELCHER, H. C. COOPER und G. W. EASTMAN, Z. physik. Chem. **70** (1910) 335. Vgl. auch d. Sammelband v. A. A. NOYES und Mitarbeiter, Publ. Carnegie Inst. Wash. **63** (1907).

¹⁵ I. K. FOGO, C. S. COPELAND und S. W. BENSON, Rev. sci. Instruments **22** (1951) 765.

Elektrodendurchführung mit Hilfe eines starkwandigen Rohres aus der heißen Autoklavenwand hinaus verlegt und auf Zimmertemperatur gebracht wird.

Der Nachteil dieses Aufbaues liegt vor allem in dem Totvolumen der langen Elektrodenausführung. Die Bestimmung der Dichte der Autoklavenfüllung ist jedoch unabhängig davon. Sie verlangt nur die Druckmessung, weil das PVT-Diagramm des Wassers bekannt ist, soweit es hier benötigt wird (siehe unten). Trotzdem wurde das freie Volumen im Druckrohr durch enges Einpassen aller Teile auf 4% des Autoklaveninhalts beschränkt.

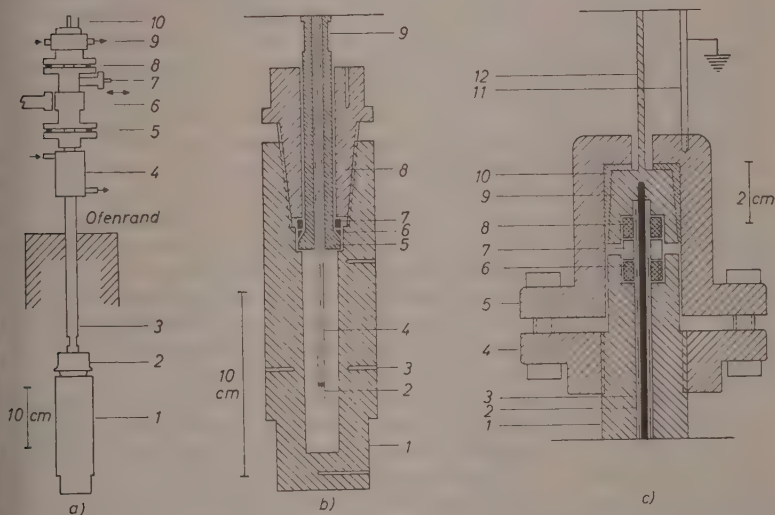


Abb. 1. Meßgefäß. a = Gesamtansicht; b = Autoklav; c = oberer Verschluss

Die wesentlichen Teile des Meßgefäßes zeigt Abb. 1. Links bietet Abb. 1a die Gesamtansicht mit dem Meßautoklaven (1), seinem Verschluss (2), dem Druckrohr (3) und den Kühlmänteln (4) und (9). Mit den Flanschen (5) und (8) läßt sich das Mittelstück (6) herausnehmen, welches die Aufhängung trägt und den Zuleitungsstutzen (7) enthält. Ganz oben sieht man die Elektrodenanschlüsse (10). Abb. 1b enthält die Einzelheiten. Das Gefäß (1) besteht aus Cobalt-Chrom-Nickel-Stahl¹⁶ hoher Warmfestigkeit. Der Innenraum faßt 35,8 cm³ und ist mit 0,15 mm Platinblech ausgekleidet, welches innen platiniiert als Gegenelektrode dient. Mit Hilfe des Stopfens¹⁶ (8) wird das Druckrohr (5) aus Chrom-

¹⁶ Sorte ATS 5, Deutsche Edelstahlwerke.

Nickel-Stahl¹⁷ auf die Öffnung gepreßt. Die Dichtung geschieht nach dem von BRIDGMAN¹⁸ angegebenen und in gleicher Weise wie hier auch von KENNEDY¹⁹ benutzten Prinzip: Der konische Kupferring (6) steht zwischen (5) und dem harten Stahl-Druckring²⁰ (7) unter einem Druck, der etwa doppelt so hoch wie der Innendruck ist. Die Anordnung ist daher selbstdichtend. In fünf Bohrungen (3) im Gefäß und im Stopfen werden Thermoelemente eingeführt.

Das Gefäßmaterial besitzt nach Angabe der Lieferfirma eine Zeitstandfestigkeit (Bruch nach 10^4 h) von 9 kg/mm^2 bei 750°C . Nach der mit der Annahme elastischen Verhaltens arbeitenden „Theorie der maximalen Spannung“²¹ sollte der Autoklav bei 750°C und 1000 at bersten. Unter Berücksichtigung teilweise plastischen Verhaltens ergibt sich jedoch eine wesentliche Vergrößerung des zulässigen Innendrucks. Nach MANNING²² entspricht diese beim Radiusquotienten von 3 einem Faktor von 2 bis 3. Daraufhin wurden die Messungen bei 600°C bis 2700 at und bei 750°C bis 1500 at ausgedehnt. Eine Aufweitung des Gefäßes über 0,2 mm bei 60 mm Durchmesser wurde nicht beobachtet.

Das 52 cm lange Druckrohr (5) ist 4,5 mm weit ausgebohrt und an seiner Stirnfläche sowie in der unteren Hälfte seiner Bohrung mit Platinblech belegt. Um die Verengung (9) kann ein passender Ring gelegt werden, der das Herausziehen des Rohres (5) aus dem Gefäß ermöglicht. Der obere, als Lippendichtung ausgebildete Rand des Druckrohres wird im Inneren des Mittelstückes (1a 6) auf das Endstück (1c 1) aus gleichem Material gepreßt.

Durch das Druckrohr und das Endstück (c1) ist ein etwa 70 cm langes Sinterkorundrohr (b4 bzw. c2) von 4 mm äußerer und 2 mm innerer Weite geschoben, welches die Elektrode führt und isoliert. Der 1,8 mm starke Elektrodenenschaft (aus gleichem Material wie das Druckrohr) ist oben mit der Dichtungskappe (c9) verschraubt und führt durch das Korundrohr bis in das Gefäß. Die untere Hälfte ist mit Platinrohr überzogen, an welches unten mittels Feingold die zylinderförmige, platierte Platinelektrode (b2) angelötet ist.

Verschuß und Dichtung im obersten Teil der Anordnung zeigt Abb. 1c. Der Kühlmantel ist fortgelassen. Zwischen Endstück (1) und Dichtungskappe (9) liegen zwei Perbunanringe (6), (8) und ein Hartporzellanring (7). Durch die Flanschekappe (5) kann die Anordnung genügend fest aufeinander gepreßt werden, um gegen Drucke von 2500 bis 3000 at dicht zu bleiben. Die Teile (1), (4) und (5) sind ebenso wie der Autoklav geerdet. Die Dichtungskappe (9) hat Elektrodenpotential und ist durch einen gut passenden Einsatz (10) aus hartem Polyvinylchlorid gegen die Flanschekappe (5) isoliert. (11) und (12) besorgen den Anschluß mit abgeschirmtem Kabel an die Meßbrücke.

Im oberen, gekühlten Teil der Apparatur berührt die Meßflüssigkeit nur Edelstahl, Korund und Perbunan. Alle unteren, über 300°C erwärmten Teile der Anordnung sind mit Platin ausgekleidet. Doch ist die Auskleidung der geringen

¹⁷ Sorte 1880 ST, Deutsche Edelstahlwerke.

¹⁸ P. W. BRIDGMAN, „The Physics of High Pressure“, London 1952.

¹⁹ G. C. KENNEDY, Amer. J. Sci. 248 (1950) 540.

²⁰ Sorte GSE, Deutsche Edelstahlwerke.

²¹ Vgl. z. B. D. M. NEWITT, im „Chemie-Ingenieur“, Bd. III/4, Leipzig 1939.

²² MANNING, Engineering 159 (1945) 101, 182.

Wandstärke wegen nicht völlig fehlerfrei, so daß geringe Reaktionsmöglichkeiten der Füllung mit Stahlteilen bei hoher Temperatur nicht ausgeschlossen sind. Messungen im überkritischen Bereich an Salz- und Säurelösungen mit Konzentrationen kleiner als 0,0002 mol/Liter sind daher nicht angebracht.

2. Druck und Temperatur

Der Druck im Autoklaven wird entweder durch vollständiges Füllen und Aufheizen oder durch Einpressen von Meßlösung durch eine Spindelpresse erzeugt. Diese besteht aus Edelstahl und erlaubt von Hand Drucke bis zu etwa 2000 at zu erzeugen. Für das Rohrsystem wurden Kapillaren aus Chrom-Nickel-Stahl mit 4,5 mm äußerer und 1,5 mm lichter Weite verwandt. In den sechs Ventilen bestehen alle Teile aus rostarmem, legiertem Stahl, soweit sie mit Meßflüssigkeit in Berührung kommen. Über einen Stutzen kann die Anlage evakuiert oder gespült werden.

Der Druck wird mit BOURDON-Manometern gemessen. Ein großes Manometer reicht bis 4000 at und ist unmittelbar mit dem Meßgefäß verbunden. Es wird durch ein daneben geschaltetes Manometer mit Skalenbereich bis 1600 at (Klasse 0,6) kontrolliert, welches von der PTB geeicht wurde. Auch dieses wurde von Zeit zu Zeit nachgeprüft. Man kann annehmen, daß Fehler der Druckmessung bis 1000 at 10 at und von 1000 bis 2700 at 20 at nicht übersteigen.

Die Meßtemperatur wird durch einen über den Autoklaven geschobenen Widerstandsofen mit zwei getrennten Wicklungen erzeugt. Sie wird über ein in den Ofenraum neben den Autoklaven eingeschobenes $CrNi-Ni$ -Thermoelement auf übliche Weise halbautomatisch geregelt. Die Temperatur im Autoklaven in Höhe der Meßelektrode wird durch ein $Pt-PtRh$ -Thermoelement gemessen, welches in die entsprechende 2 mm-Bohrung in die Autoklavenwand eingeführt ist (vgl. Abb. 1 b 3). Die Meßunsicherheit beträgt $\pm 1^\circ C$. Außerdem sind 4 weitere, gleichartige Elemente am Boden, in der Mitte, am oberen Rand und im Stopfen des Autoklaven angebracht. Sie lassen sich wahlweise gegen das Hauptthermoelement schalten. Durch Einstellen des Heizleistungsverhältnisses beider Ofenwicklungen läßt sich erreichen, daß bei zeitlich konstanter Meßtemperatur die Temperaturdifferenz über die Höhe des Autoklaven-Innenraums $2^\circ C$ nicht überschreitet. Die für die $Pt-PtRh$ -Elemente angegebenen Thermospannungen wurden mit Schmelzbädern von Zn und Ag geprüft. Die beobachteten Abweichungen gingen nicht über $\pm 1^\circ$ hinaus.

3. Meßbrücke

Für die Widerstandsmeßbrücke mußte auf die sonst übliche WAGNER-Erde verzichtet werden wegen der praktischen Notwendigkeit, die Gegenelektrode der Meßzelle, d. h. die Autoklavenwand zu erden. Daher wurde die Meßanordnung um einen sogenannten Differentialübertrager²³ in unsymmetrischer Schaltung aufgebaut. Die Genauigkeit des Übertragers reicht aus, da seine Unsymmetrie im Widerstand 0,05 Ohm nicht überschreitet. Die Frequenz des Meßsenders ist zwischen 100 und 16000 Hz variabel. Zur Nullanzeige dient ein abstimmbarer

²³ Siemens und Halske, Typ Rel 3 R 214 m, 20 Hz – 20 kHz.

Anzeigeverstärker²⁴. Im Meßzweig liegt ein abgeschirmter 5-Dekaden-Meßwiderstand²⁵. Ein parallel geschalteter variabler Kondensator dient zum Abgleich der teilweise schwankenden Kapazität von der Größe einiger 100 pF, die in dem langen Druckrohr des Meßgefäßes auftreten kann. Abgeschirmte Leitungen verbinden Brücke und Hochdruckzelle.

Meßverfahren und Auswertung

Die spezifische Leitfähigkeit des für die Meßlösungen benutzten Wassers bei Raumtemperatur lag stets unter $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die verwendeten Chemikalien waren p.a.-Präparate. Nach Abnehmen der oberen Kappe (Abb. 1 c 9) und Herausziehen der Elektrode mit Korundrohr läßt sich ein auf den Grund reichender Heber einsetzen, durch den das ganze Gefäß mit der Meßlösung gespült und gefüllt werden kann. Eine andere Möglichkeit ist, daß Meßgefäß oben zu schließen, die gesamte Apparatur zu evakuieren und die Lösung einzusaugen bzw. mit der Presse schubweise in den Autoklaven zu drücken. Vorher muß das ganze Stahlkapillaren-System jedoch sorgfältig gespült werden, da eine schwache Korrosion, vor allem in den Ventilen, unvermeidlich ist. Mit den verdünntesten Lösungen (0,001 m) wurde deshalb nur das erste Verfahren benutzt.

Die Widerstandskapazität der Hochdruckzelle liegt bei $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Wegen des sehr langen Elektrodenschaftes und der federnden oberen Dichtung kann sie sich durch Herausnehmen und Wiedereinsetzen der Elektrode bis zu einigen Prozent ändern. Daher wurde jede Meßreihe durch eine Kontrolle der Zellkonstanten mit bekannten Lösungen eingeleitet. Anschließend wurde der Autoklav in 1 bis 3 Stunden auf die gewünschte Temperatur geheizt und das Abschlußventil nur soweit geöffnet, wie nötig war, um den Druck nicht über 2800 at (bzw. entsprechend geringere Beträge zwischen 650 und 750 °C) steigen zu lassen. Sobald die Temperatur ausreichend konstant war, wurde stufenweise expandiert und die jeweiligen Widerstandswerte gemessen. Mehrfach wurde nach der Expansion wieder schrittweise frische Meßlösung in den heißen Autoklaven gepreßt, um die Reproduzierbarkeit der Widerstände zu prüfen (siehe unten). In einigen Fällen wurde die Meßlösung schon bei Raumtemperatur auf einen Anfangsdruck von etwa 1000 at gebracht.

²⁴ Rhode u. Schwarz, Typ UBM.

²⁵ Rhode u. Schwarz, Typ RGM 332.

Die Genauigkeit der für die überkritischen Lösungen erhaltenen Leitfähigkeitswerte ist wesentlich geringer als sie für entsprechende Messungen bei Raumtemperatur üblich ist. Die Fehler erreichen hier ganze Prozent und übersteigen stellenweise 10% (siehe unten). Trotzdem erscheinen sie zunächst tragbar, weil die Äquivalentleitfähigkeit Λ der gelösten Stoffe im überkritischen Zustandsbereich um fast zwei Größenordnungen variiert.

Die Fehlerquelle liegt nur zum kleinen Teil in der mangelnden Konstanz der Zellkonstanten. Verschiebungen der Elektrode in der Gefäßachse, verursacht durch verschiedene thermische Ausdehnung von Elektrodenschaft und Druckrohr beim Aufheizen, wirken sich wegen der großen Entfernung der Elektrode vom Gefäßboden nicht merklich aus. Andere Elektrodenveränderungen wurden durch die wiederholte Bestimmung der Zellkonstanten berücksichtigt.

Einen merklichen Einfluß haben Polarisierungseffekte. Das Platinschwarz der Elektroden wurde oberhalb 500 °C in wenigen Stunden grau. Die Folge war eine verstärkte Frequenzabhängigkeit der Widerstände. Widerstandswerte bis etwa 200 Ohm fielen zwischen 1 kHz und 16 kHz bis zu 1% ab. Bei ungünstigen Platinierungsverhältnissen verminderten sich Widerstände in der Größenordnung von 1000 Ohm im gleichen Frequenzbereich um 10%. Bei den kleineren Widerständen ist die Extrapolation auf sehr hohe Frequenzen leicht möglich. Die größere Unsicherheit bei hohen Widerständen ist ohne größere Bedeutung, weil sie vergleichbar wird mit der „Untergrundleitfähigkeit“, die verursacht wird durch Verunreinigung und Isolationsfehler.

Die wesentlichsten Fehler entstanden durch die in der Stahlapparatur nicht ganz zu vermeidenden Verunreinigungen und außerdem dadurch, daß der Isolationswiderstand der Sinterkorund-Isolationsrohre bei sehr hohen Drucken und Temperaturen auf einige Kilo-Ohm zurückging. Von Zeit zu Zeit wurden daher Meßreihen mit Leitfähigkeitswasser eingeschaltet. Daraus wurde ein Diagramm zusammengestellt, das die mittlere „Untergrundleitfähigkeit“ in Abhängigkeit von Temperatur und Dampfdichte zeigt. Die Werte dieses Diagramms wurden zur Korrektur der eigentlichen Meßwerte verwandt. Beispielsweise mußte bei 600 °C die spezifische Leitfähigkeit einer *KCl*-Lösung bei der Dichte 0,6 ($c = 0,006$ mol/l) um 1,5%, die fast hundertmal kleinere Leitfähigkeit bei der Dichte 0,23 ($c = 0,0023$ mol/l) dagegen um 50% vermindert werden.

Die heiße Lösung im Gefäß stand in Verbindung mit den 1 bis 1,5 cm Lösung, die im oberen Teil der Druckrohrbohrung (vgl. Abb. 1) bei tieferer Temperatur im normalen flüssigen Zustand vorlag. Eine Anreicherung dieses Lösungsteils am Gelösten war denkbar. Um auf diesen Effekt und zugleich auf die zeitliche Änderung des Gehaltes der

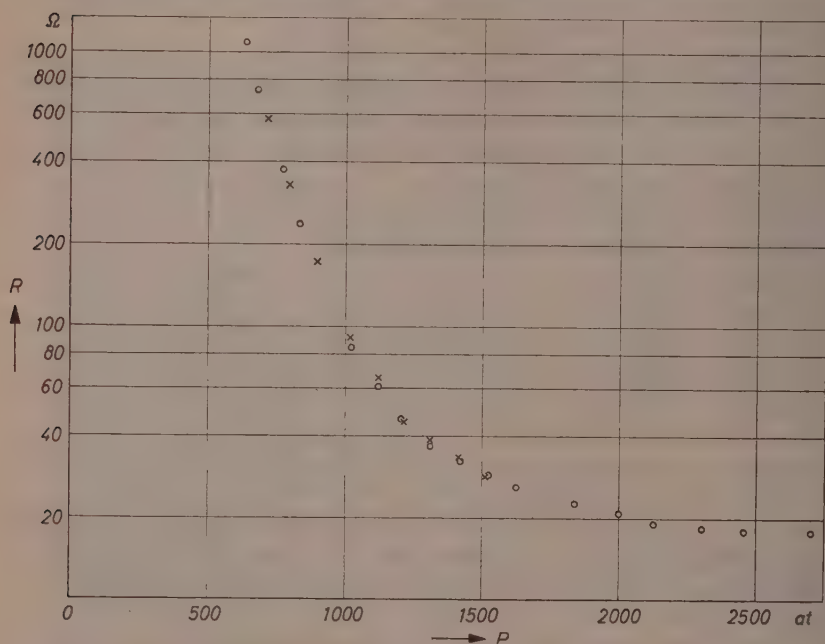


Abb. 2. Gemessener Widerstand einer $KOH-H_2O$ -Lösung bei $604^\circ C$ ²⁶. Molenbruch $KOH: 1,8 \cdot 10^{-4}$ ($\sim 0,01$ m unter Normalbedingungen). \circ = Meßpunkte bei isothermer Expansion. \times = Meßpunkte bei anschließender Kompression

Meßlösung etwa durch Korrosion zu schließen, wurde in mehreren Fällen nach der isothermen, stufenweisen Expansion wieder frische Meßlösung gleicher Molarität schubweise in den Autoklaven gepreßt und die dabei gemessenen Widerstände mit denen der Expansionsreihe verglichen. Das Ergebnis zweier solcher Reihen für KOH -Wasserlösungen²⁶ bei $600^\circ C$, deren chemische Aggressivität die der KCl -Lösungen noch übertrifft, zeigt Abb. 2. Darin sind die gemessenen Widerstände

²⁶ Vgl. „Hochverdichteter Wasserdampf III“, E. U. FRANCK, Z. physik. Chem. Neue Folge (1956) im Druck.

und Druckwerte unmittelbar aufgetragen. Die Abweichungen der Daten für die frisch in die rotglühende Zelle gedrückte Lösung von denen der mehrere Stunden darin verbliebenen Lösung gehen in den wichtigeren Bereichen hoher elektrolytischer Dissoziation und kleiner Widerstände nicht über 4% hinaus.

$\text{cm}^2/\text{Ohm}\cdot\text{mol}$

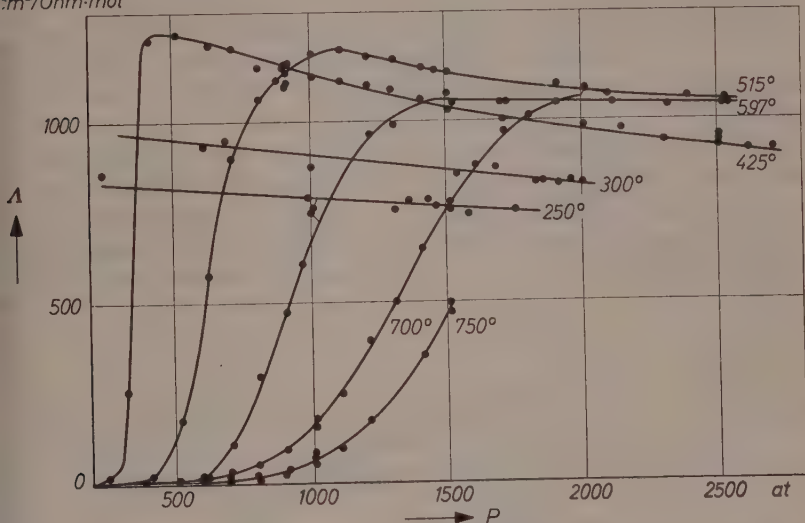


Abb. 3. Äquivalentleitfähigkeit Λ von KCl in $KCl-H_2O$ -Lösungen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. Molenbruch $KCl: 1,8 \cdot 10^{-5}$ ($\sim 0,001$ m unter Normalbedingungen). Temperaturen in Grad Celsius

Zur weiteren Auswertung werden alle Meßwerte in Äquivalentleitfähigkeiten $\Lambda(KCl) = \kappa/c$ umgerechnet. Die jeweilige Konzentration c der Lösung in $\text{mol}/1000 \text{ cm}^3$ ergibt sich aus der Molarität der eingefüllten Lösung nach Multiplikation mit der Wasserdichte ρ . Die Molarität der Ausgangslösung war stets so niedrig, daß auf Grund der Löslichkeitsmessungen und Löslichkeitsberechnungen⁸ angenommen werden konnte, daß das Salz bei allen Dampfdichten oberhalb $0,1 \text{ g/cm}^3$ völlig gelöst blieb.

Die Wasserdichte wurde aus den gemessenen Drucken mit Hilfe des P - ρ - t -Diagramms von KENNEDY¹⁹ berechnet. Es ist bisher das einzige mit Wasser ausgemessene, welches bis 1000°C und teilweise bis 2500 at reicht. Die Unsicherheit wird mit 1 bis 2% angegeben.

Meßergebnisse

In den Abb. 3 bis 6 sind die erhaltenen Meßergebnisse zusammengestellt. Die Darstellungen gelten jeweils für einen konstanten Molenbruch Kaliumchlorid. Abb. 3 enthält die in den verdünntesten KCl -Lösungen (Ausgangslösung 0,001 m) gemessenen Äquivalentleitfähigkeiten als Funktion des Gesamtdrucks. Die höchsten Λ -Werte erreichen etwa das Zehnfache der entsprechenden Beträge für flüssiges Wasser und $18^\circ C$. Bei Temperaturen zwischen 250 und $600^\circ C$ bleibt die Leitfähigkeit zum Teil über Druckbereiche von 2000 at fast unverändert.

Übersichtlicher wird das Bild, wenn man die Leitfähigkeitsisothermen nicht als Funktion des Druckes sondern als Funktion der Dichte der Lösung aufträgt. Das ist in den Abb. 4, 5 und 6 geschehen. Die dort eingezeichneten Isothermen sind als beste Mittelungen der Meßwerte anzusehen. Die zu einer Isotherme gehörenden Meßpunkte

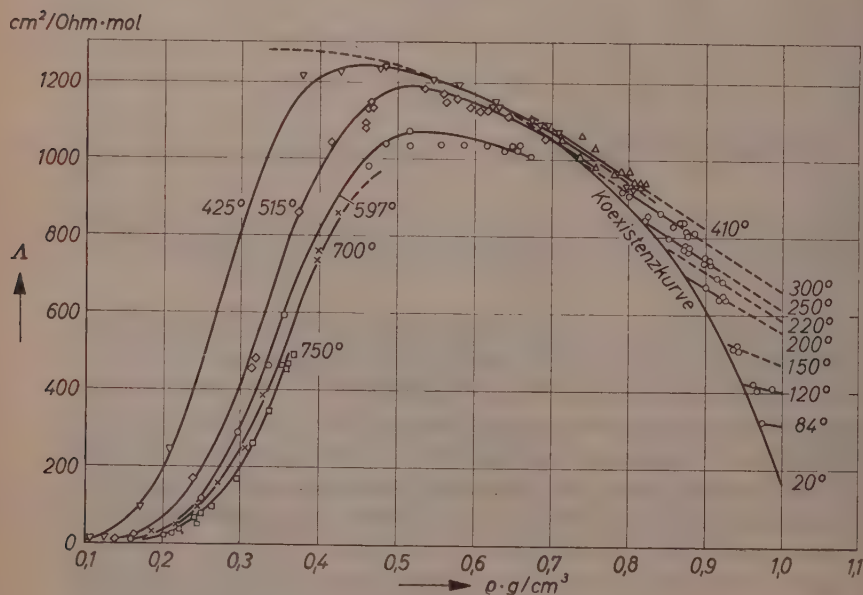


Abb. 4. Äquivalentleitfähigkeit Λ von KCl in $KCl-H_2O$ -Lösungen in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur. Molenbruch KCl : $1,8 \cdot 10^{-5}$ ($\sim 0,001$ m unter Normalbedingungen). Temperaturen in Grad Celsius

stammen häufig aus mehreren Meßreihen, deren Temperaturen aber nicht mehr als höchstens 10° voneinander abweichen. Mit Hilfe vorläufiger Λ - t -Diagramme ($\rho = \text{const.}$) wurden in solchen Fällen geringfügige Korrekturen angebracht, um die Werte einer mittleren Isotherme zuordnen zu können, deren Temperatur in den Abbildungen

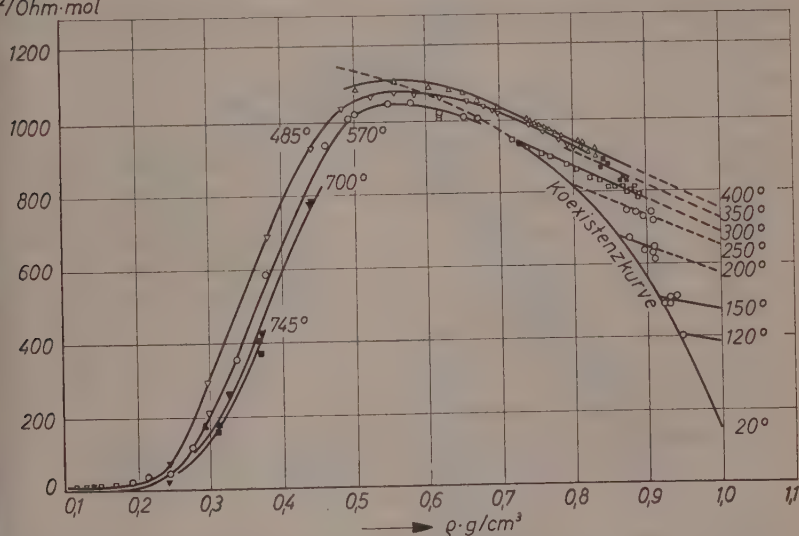
 $\kappa^2/\text{Ohm}\cdot\text{mol}$


Abb. 5. Äquivalentleitfähigkeit Λ von KCl in KCl - H_2O -Lösungen in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur. Molenbruch KCl : $7,2 \cdot 10^{-5}$ ($\sim 0,004$ m unter Normalbedingungen). Temperaturen in Grad Celsius

jeweils eingetragen ist. Die Molenbrüche KCl verhalten sich in den Abb. 4 bis 6 wie 1 : 4 : 10. Ausgeglichenen Meßwerte für abgerundete Temperaturen und Dichten sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Dazu wurden die Isothermen höchstens um Dichteabschnitte von $0,05 \text{ g/cm}^3$ extrapoliert. Die Unsicherheit der Tabellenwerte wird auf $\pm 3\%$ bzw. auf $\pm 20 \text{ cm}^2 \cdot \text{Ohm}^{-1} \text{mol}^{-1}$ geschätzt.

Die hohen Absolutwerte der Leitfähigkeit beruhen auf der hohen Ionenbeweglichkeit bei hoher Temperatur und bei verminderter Dichte. Da das Kaliumchlorid in dem weiten Bereich des überkritischen Wassers nur ein schwacher Elektrolyt ist, so sind mit steigender Salzkonzentration immer größere Dampfdichten, d. h. immer stärker „elektrolytisch

wirkende Lösungsmittel“ nötig, um die Molekeln vollständig dissoziieren zu lassen. Da aber diese höheren Dichten die Beweglichkeit behindern, bewegt sich das Maximum der Äquivalentfähigkeit mit steigender Salzkonzentration zu kleineren Λ -Werten und höheren Wasserdichten.

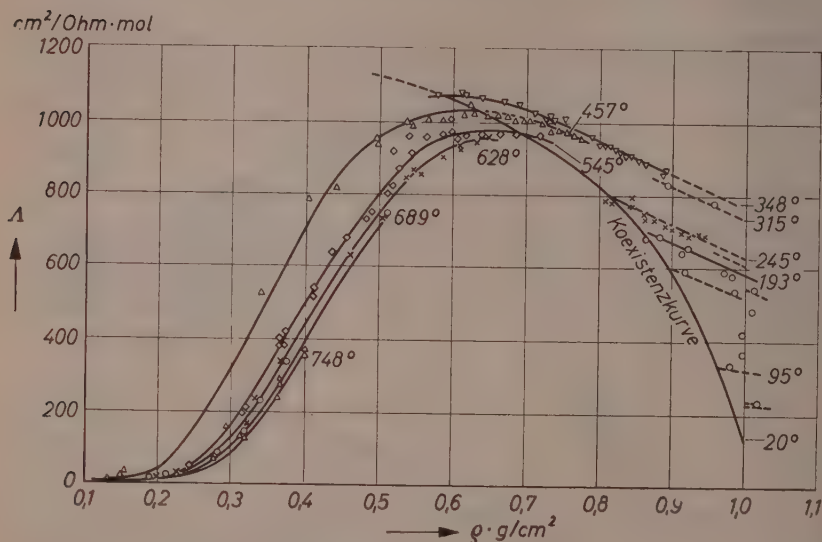


Abb. 6. Äquivalentleitfähigkeit Λ von KCl in KCl - H_2O -Lösungen in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur. Molenbruch KCl : $1,8 \cdot 10^{-4}$ ($\sim 0,01$ m unter Normalbedingungen). Temperaturen in Grad Celsius

In der Abb. 7 ist die Äquivalentleitfähigkeit von KCl in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserdichte beim niedrigsten verwendeten Salzgehalt (Ausgangslösung $0,001$ m; vgl. Abb. 4) noch einmal räumlich dargestellt. Die vordere Öffnung der Fläche ist begrenzt durch die Leitfähigkeitswerte von dampfförmiger und flüssiger Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen. Der gestrichelte Bogen in der ρ - t -Grundebene ist die Projektion dieser „Koexistenzkurve“. Rechts oben ist die Λ -Fläche durch die gestrichelten Teile der Isothermen vervollständigt, die extrapoliert, bzw. berechnet wurden²⁷. Dort wären Messungen bei Drucken über 3000 at nötig gewesen. Die Figur läßt das Verhalten

²⁷ Vgl. „Hochverdichteter Wasserdampf II“, E. U. FRANCK, Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 107.

Tabelle 1. *Ausgeglichene Werte der Äquivalentleitfähigkeit von KCl in Wasser*

(Bei 18 °C in flüssigem Wasser ist $\Lambda(KCl) = 123 \text{ cm}^2/\text{Ohm} \cdot \text{mol}$, wenn $c = 0,01 \text{ mol/l.}$) (Vgl. Abb. 4, 5, 6)

ρ g/cm ³	$c \cdot 10^4$ mol/l	$\Lambda(KCl) [\text{cm}^2/\text{Ohm} \cdot \text{mol}]$					
		250 °C	350 °C	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
0,2	2			150	50	20	< 20
	8				20	< 20	< 20
	20			40	< 20	< 20	< 20
0,3	3			670	350	270	200
	12				230	170	130
	30			320	160	110	80
0,4	4			1150	920	780	700
	16				700	630	560
	40			700	490	410	360
0,5	5			1220	1140	1050	
	20			1090	1030	960	
	50			970	800	720	
0,6	6			1160	1110		
	24			1090	1050		
	60		1070	1030	960	910	
0,7	7		1050	1060	1030		
	28			1030	1000		
	70		1030	1010	970		
0,8	8	820	930	940			
	32	820	910	960			
	80	820	940	930			
0,9	9	740	810				
	36	730	820				
	90	730					

überkritischen Wassers als ein elektrolytisches Lösungsmittel bereits qualitativ erkennen. Die quantitative Diskussion der Ionenbildung und Ionenbeweglichkeit soll in einer weiteren Arbeit²⁷ folgen.

Herrn Prof. Dr. W. Jost möchte ich für seine großzügige Förderung danken.

Herrn Dr. K. JASMUND danke ich für anregende Diskussionen. Der *Research Foundation*, New York, schulde ich Dank für ihre finanzielle Beihilfe zum Aufbau der Apparatur.

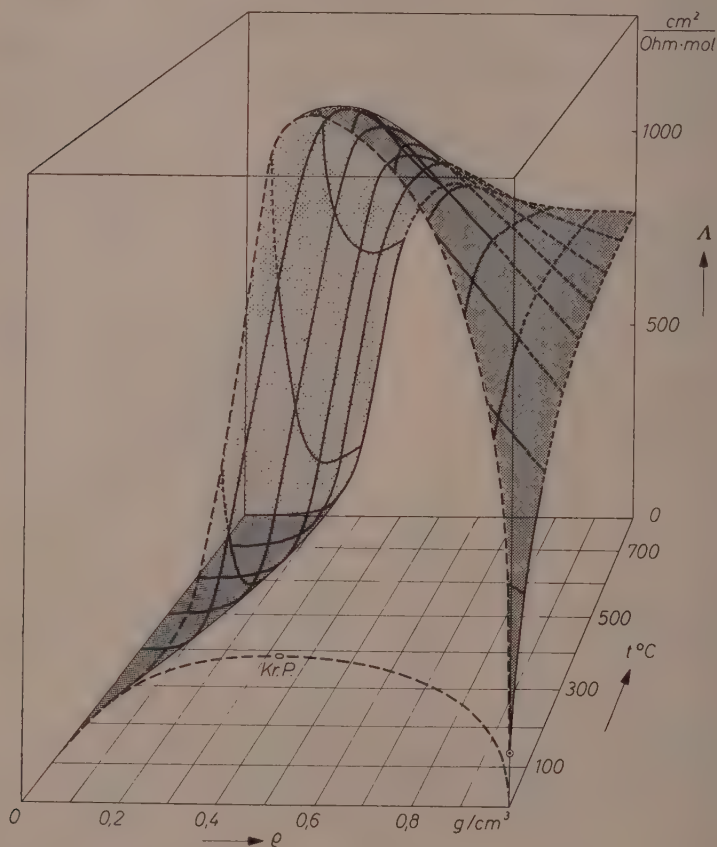


Abb. 7. Gemessene elektrolitische Äquivalentleitfähigkeit Λ von Kaliumchlorid in Wasser bei unter- und überkritischen Bedingungen. Molenbruch KCl konstant $= 1,8 \cdot 10^{-5}$; entsprechend 0,001 m unter Normalbedingungen

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Hochverdichteter Wasserdampf II. Ionendissoziation von KCl in H_2O bis $750^\circ C$

Von

E. U. FRANCK

Mit 8 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 21. 3. 56)

Zunächst werden Dielektrizitätskonstanten und Viskosität des Wassers bei Dichten ρ zwischen 0 und 1 g/cm^3 versuchsweise bis $800^\circ C$ errechnet. Damit und aus der gemessenen Äquivalentleitfähigkeit des Kaliumchlorids wird die Leitfähigkeit für KCl bei unendlicher Verdünnung ermittelt. Aus diesen ergeben sich Dissoziationsgrade α und Dissoziationskonstanten des KCl . Für Lösungen mit dem KCl -Molenbruch $1,8 \cdot 10^{-5}$ steigt z. B. bei $600^\circ C$ α von 0,2 auf 0,97, wenn ρ von 0,3 auf 0,8 wächst. Die Konstanten nehmen im gleichen Dichteintervall von etwa 10^{-6} auf etwa 10^{-2} mol/l zu. Bei konstanter Dichte nehmen sie mit steigender Temperatur stets ab. Die Hydratationszahlen für K^+ - und Cl^- -Ionen im überkritischen hochkomprimierten Dampf liegen zwischen 6 und 7. Die Hydratationsenergie ergibt sich zu etwa 12 kcal/mol je H_2O -Molekel.

Einleitung und Problemstellung

In einer voraufgehenden Arbeit¹ wurde die elektrolytische Leitfähigkeit verdünnter KCl - H_2O -Lösungen bis $750^\circ C$ gemessen². Bei Dichten unterhalb $\rho = 0,2 \text{ g/cm}^3$ ist die Leitfähigkeit kaum merklich. Danach steigt sie mit wachsender Lösungsdichte an und erreicht bei etwa $500^\circ C$ und $0,5 \text{ g/cm}^3$ Maximalwerte vom Zehnfachen der betreffenden Werte bei Raumtemperatur. Hier sollen Dissoziationsgrade und Dissoziationskonstanten des Kaliumchlorids als Funktion von Temperatur und Dichte aus der Leitfähigkeit berechnet werden.

¹ E. U. FRANCK, „Hochverdichteter Wasserdampf I“, Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 92.

² Kritische Daten des Wassers: $t_{krit} = 374^\circ C$, $p_{krit} = 225 \text{ at}$, $\rho_{krit} = 0,329 \text{ g/cm}^3$.

Dazu ist zunächst die Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten ε und der Viskosität η des überkritischen Wassers notwendig. In den ersten beiden Abschnitten werden die vorhandenen Meßdaten dieser Größen zusammengestellt und davon ausgehend $\varepsilon = f(t, \rho)$ und $\eta = f(t, \rho)$ für größere Zustandsflächen errechnet. Diese Werte gehen in die anschließend ermittelten Grenzwerte (A_0) der Äquivalentleitfähigkeit A des KCl für unendliche Verdünnung ein. Aus den im letzten Abschnitt aus A und A_0 berechneten Dissoziationskonstanten werden Aussagen über die Hydratation der Ionen im überkritischen Dampf abgeleitet.

Dielektrizitätskonstante des Wassers bei hohen Temperaturen

Folgende Meßwerte stehen zur Verfügung:

1. Für flüssiges Wasser zwischen null und 100°C unter Atmosphärendruck die Angaben von WYMAN³.
2. Für flüssiges Wasser zwischen 100 und 370°C unter dem jeweiligen Gleichgewichtsdruck die Meßergebnisse von AKERLOF und OSHRY⁴.
3. Für überkritischen Wasserdampf zwischen 378 und 393°C im Dichtebereich zwischen 0,1 und 0,5 g/cm³ die Resultate von FOGO, BENSON und COPELAND⁵.
4. Für Wasserdampf von null bis 800°C bei Dichten $\rho \leq 0,01$ g/cm³ kann in diesem Rahmen $\varepsilon = 1$ gesetzt werden.

Damit liegen zwar ε -Werte für alle Wasserdichten zwischen null und eins vor, aber jeweils nur für eine oder für sehr wenige sehr dicht beieinander liegende Temperaturen. Bekannt ist also der Verlauf von ε entlang der Koexistenzkurve Dampf-Flüssigkeit (vgl. die gestrichelte Kurve der Abb. 1).

Zur Berechnung weiterer ε -Werte wird die von KIRKWOOD⁶ angegebene Gleichung benutzt, die auf der entsprechenden Beziehung von ONSAGER beruht, aber darüber hinaus auch intermolekulare Wechselwirkungskräfte kurzer Reichweite berücksichtigt:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{9} = \frac{4\pi}{3} N \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3 k T} \cdot \frac{(1 + z \cdot \cos \gamma)}{(1 - 3,28 \alpha / \alpha^3)^2} \right] \quad (1)$$

³ WYMAN, Physic. Rev. **85** (1930) 623.

⁴ C. C. AKERLOF und H. J. OSHRY, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 2844.

⁵ I. K. FOGO, S. W. BENSON und C. S. COPELAND, J. chem. Physics **22** (1954) 208.

⁶ I. G. KIRKWOOD, J. chem. Physics **7** (1939) 911. Vgl. auch H. FRÖHLICH, „Theory of Dielectrics“, Oxford 1949.

Darin steht N für die Molekelzahl im Kubikzentimeter, α für die Polarisierbarkeit und μ für das Dipolmoment der isolierten Molekeln. z bedeutet die Zahl der nächsten Nachbarn einer Molekel, γ den Winkel zwischen den Dipolmomenten eines Paares benachbarter Molekeln. $\overline{\cos \gamma}$ ist ein Mittel über alle Orientierungen beider Molekeln. a ist der mittlere Abstand zwischen Molekelnachbarn. Der Faktor $f = (1 + z \cdot \overline{\cos \gamma})$ trägt der Wasserstruktur Rechnung und ist als Näherung für ein Integral über $\cos \gamma$ und $\exp(-W_0/kT)$ eingeführt, wo W_0 für die potentielle Wechselwirkungsenergie steht. $(1 - 3,28\alpha/a^3)^2$ berücksichtigt die Vergrößerung des wahren Dipolmomentes der Wassermolekel auf Grund der Polarisierung durch die Dipolfelder seiner Nachbarn.

Für Wasser ist $\mu = 1,84$ D.E., $\alpha = 1,5 \text{ \AA}^3$ und $z = 4$. Unter der Annahme freier Rotation der Molekeln um die Bindung zum Nachbarn kann man $\overline{\cos \gamma} = \cos^2 \gamma$ setzen und erhält mit $\gamma = 47^\circ$, ($f = 1 + 2,10$), den experimentellen Wert $\varepsilon = 79$ für 25°C .

Der Betrag des oben erwähnten Wechselwirkungsintegrals und damit auch f ist von der Temperatur und sicher auch von der Dichte abhängig. Da keine Voraussagen für z und γ bei höheren Temperaturen gemacht werden können, wurde versucht, f und damit Gl. (1) empirisch an die gemessenen ε -Werte der Koexistenzkurve anzupassen. Das gelang durch den Ansatz

$$f = [1 + 2,10(v_0/v) (T_0/T)^{1/4}] = 1 + \left(\frac{153}{v \cdot T^{1/4}} \right). \quad (2)$$

Dabei steht v_0 für das Molvolumen bei $T_0 = 298^\circ\text{K}$. Wenn man berücksichtigt, daß der Faktor 2,10 annähernd begründet ist (siehe oben), so sind nur die Exponenten für v und T , -1 und $-1/4$, als empirische Konstanten eingeführt worden.

Nach Einsetzen aller oben aufgeführten Zahlenwerte erhält man aus Gl. (1) und (2):

$$\varepsilon - 0,5(1 + \varepsilon^{-1}) = v^{-1} \left[17,0 + \frac{9,32 \cdot 10^4 \left(1 + \frac{153}{v \cdot T^{1/4}} \right)}{\left(1 - \frac{3,0}{v} \right)^2 \cdot T} \right]. \quad (3)$$

Dabei wurde für a^3 das Molvolumen v eingeführt. Die Abb. 1 zeigt gestrichelt den gemessenen Verlauf der Dielektrizitätskonstanten entlang der Koexistenzkurve. Daneben läuft ausgezogen die nach Gl. (3) berechnete Kurve. Die Wiedergabe erscheint in Anbetracht der großen

Variation von T und ε ausreichend, um die Extrapolation mit Gl. (3) bis 800°C zu rechtfertigen. Der obere punktierte Verlauf ergibt sich mit $f = (1 + 2,10)$, dem Wert für 25°C , konstant angewandt auf alle

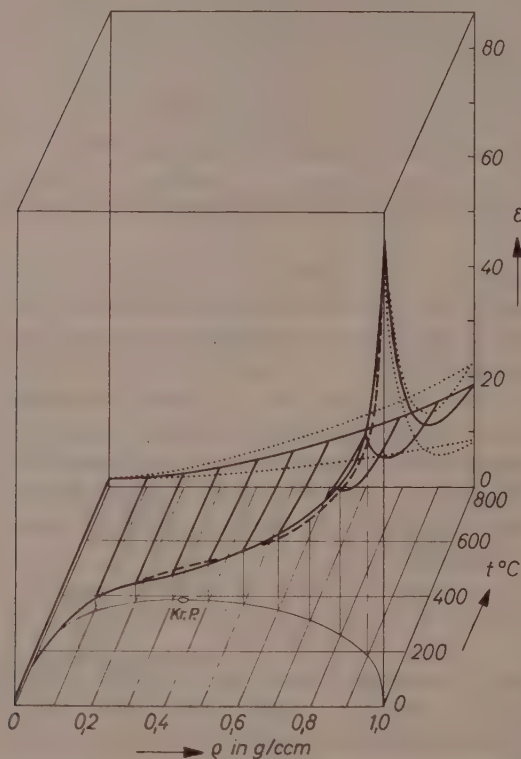


Abb. 1. Dielektrizitätskonstanten des Wassers. - - - - = gemessene Werte für Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewichtszustand; ——— = berechnet nach Gl. (3); = berechnet mit $z \cdot \cos \gamma = 2,10$ (obere Kurven) oder mit $z \cdot \cos \gamma = 0,0$ (untere Kurven)

Temperaturen und Dichten. Der untere punktierte Verlauf folgt aus $f = (1 + 0,0)$. Diese beiden letztgenannten Flächen werden als äußerste Grenzen für die wahren ε -Werte angesehen. Für die späteren Rechnungen werden die Werte der ausgezogenen Fläche benutzt. Entsprechende Zahlenwerte sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Die hohen ε -Werte des Wassers sind auf einen engen Zustandsbereich hoher Dichte und

unterkritischer Temperatur beschränkt. In dem breiten Gebiet mittlerer Dichte ähnelt das Wasser bezüglich seiner Dielektrizitätskonstanten den mäßig polaren organischen Flüssigkeiten.

Tabelle 1. Dielektrizitätskonstanten des Wassers

Der obere Teil der Tabelle enthält Daten für Dampf und Flüssigkeit unter Gleichgewichtsdruck. In Klammern die Gleichgewichtstemperatur in Grad Celsius. Darunter steht der gemessene Wert und zuunterst der berechnete Wert nach Gl. (3). Alle übrigen Angaben der Tabelle sind ebenfalls nach Gl. (3) berechnet

$t^{\circ}\text{C}$	ϵ									
	Dichte in g/cm ³									
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
	(343) 1,88	(370) 3,2 3,1	(374) 4,9 5,5	(373) 7,1 7,3	(363) 10,0 10,7	(343) 13,4 13,6	(306) 18,9 18,8	(250) 26,7 26,8	(167) 41 41	(0) 87 88
100										61
200									37	46
300								24,2	30	37
400	1,81	3,1	4,8	6,9	9,4	12,5	16,7	20,4	25,4	31
500	1,70	2,8	4,3	6,1	8,3	10,9	14,0	17,6	21,8	26,6
600	1,62	2,6	3,9	5,3	7,3	9,7	12,3	15,5	19,2	23,4
800	1,50	2,2	3,3	4,6	6,1	7,9	10,0	13,0	15,4	18,7

Viskosität des Wassers bei hohen Temperaturen

Bei der Zähigkeit des Wassers liegen die Verhältnisse ähnlich wie bei der Dielektrizitätskonstanten. Es gibt bereits Meßwerte für Dampf und Flüssigkeit entlang der Koexistenzkurve und auch für sehr kleine Drucke, nicht aber für hohe Dichten und hohe Temperaturen. Daher muß versucht werden, die fehlenden Daten nach plausiblen Ansätzen zu berechnen.

Zur Verfügung stehen folgende neuere Meßwerte:

1. Für flüssiges Wasser zwischen null und 75°C bei Drucken bis zu 10000 at die Angaben von BRIDGMAN⁷.
2. Für flüssiges Wasser zwischen null und 374°C (t_{kr}) unter dem jeweiligen Gleichgewichtsdruck die Ergebnisse von SIGWART⁸.

⁷ P. W. BRIDGMAN, „The Physics of High Pressure“, London 1952.

⁸ K. SIGWART, Forsch. Gebiete Ingenieurwes. 7 (1936) 125.

3. Für Wasserdampf zwischen 50 und 500°C unter dem jeweiligen Gleichgewichtsdruck bzw. bis zu Drucken von 250 at ebenfalls Messungen von SIGWART⁸.
4. Für Wasserdampf bis 450°C und 200 at die Daten von TIMROTH⁹ und von HAWKINS, SOLBERG und POTTER⁹.
5. Für Wasserdampf geringer Dichte zwischen 50 und 550°C bei etwa 1 at Messungen von SMITH⁹, von HAWKINS, SOLBERG und POTTER⁹ und von TIMROTH⁹.

Zunächst sollen die beiden voraussichtlich besten Kurven für die Zähigkeit η einerseits bei konstanter, sehr kleiner Dichte (Druck etwa 1 at) und andererseits bei konstanter Dichte $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ bis 800°C ermittelt werden.

Die Meßwerte für Wasserdampf bei 1 at weichen unterhalb 400°C nicht mehr als 5% voneinander ab. Zwischen 400 und 600°C liegen die Daten von HAWKINS und Mitarb. bis zu 10% unter denen von TIMROTH. Es liegt nahe, zu versuchen, mit gaskinetischen Ansätzen eine Auswahl zu treffen. Benutzt wurde dafür die winkelunabhängige LENNARD-JONES-STOCKMAYER-Funktion

$$\varphi(r) = 4e \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - \frac{2\mu^2}{r^3} \quad (4)$$

für die potentielle Energie $\varphi(r)$ der intermolekularen Wechselwirkung. Darin ist e die Tiefe der Potentialmulde, σ der Stoßdurchmesser, μ das Dipolmoment, r der Molekelabstand. Die darauf beruhende Berechnung nach HIRSCHFELDER und Mitarb.¹⁰ zeigt aber, daß σ und e nicht genau genug angegeben werden können, bzw. daß der Potentialansatz (4) für Wassermolekeln nicht ausreicht, um eine sichere Entscheidung über die Meßwerte zu treffen. Die empirisch ermittelte Gerade

$$\eta_t = 1,30 + 0,35(t - 100) [\text{Poise} \cdot 10^4] \quad (5)$$

verläuft im Bereich $t = 100$ bis 800°C stets zwischen den Meßwerten bzw. zwischen den extrapolierten Meßwerten, liegt aber den Werten von HAWKINS und Mitarb. näher. Die der Gl. (5) entsprechenden Werte werden als beste Mittelung angesehen und weiterhin benutzt.

Um den Verlauf von $\eta_1 = f(T)$ bei $\rho = 1,0$ zu bestimmen, wird vom Standardwert der Zähigkeit des Wassers bei 0°C: $1,79 \cdot 10^{-2}$ Poise

⁹ Vgl. die Zusammenstellung von F. G. KEYES, J. Amer. chem. Soc. 72 (1950) 433.

¹⁰ Vgl. J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS und R. B. BIRD, „Molecular Theory of Gases and Liquids“. New York 1954.

ausgegangen. Der weitere Verlauf bis 75°C folgt aus den Messungen BRIDGMANS⁷ und aus Kompressibilitätsbestimmungen von TAMMANN¹¹.

Zwischen 75 und 350°C stützt sich die Rechnung auf die Messungen SIGWARTS⁸ für flüssiges Wasser unter Gleichgewichtsdruck (vgl. Abb. 2,

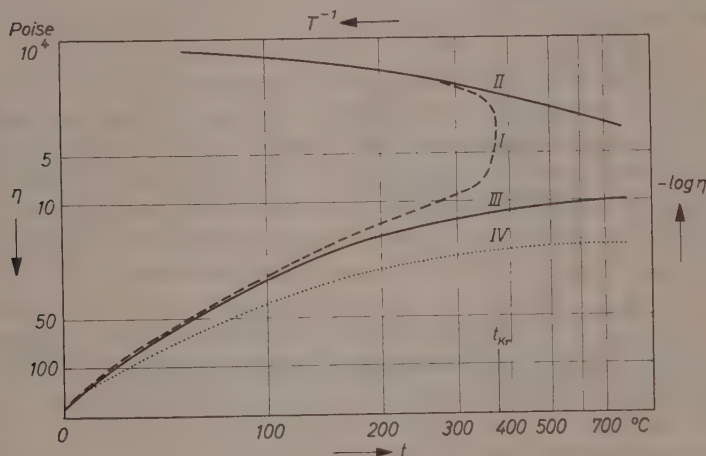


Abb. 2. Viskosität des Wassers bei $\rho = 1$ und bei $\rho = 0 \text{ g/cm}^3$. I = nach Messungen von SIGWARTS⁸ für Flüssigkeit und Dampf von Gleichgewichtsdichte. II = gemittelte Werte nach verschiedenen Messungen⁹ für $\rho = 0 (\eta_0)$. III = berechnet für $\rho = 1 (\eta_1)$. IV = Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von KCl in H_2O bei der Dichte 1 (Molenbruch = $1,8 \cdot 10^{-5}$, vgl. Text)

Kurve I). Die Umrechnung der Meßwerte SIGWARTS bei jeweils konstanter Temperatur auf die Dichte 1 fußt auf der Theorie der Transportvorgänge von EYRING¹², aus der für die isotherme Dichteabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten die einfache Näherungsformel

$$\eta_1 = \eta_0 \cdot \rho_1 / \rho \quad (6)$$

folgt. Nach Einsetzen von $\rho^1 = 1 \text{ g/cm}^3$ erhält man für η_1 die ausgezogene Kurve III der Abb. 2.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei konstanter Dichte läßt sich nach EYRING beschreiben durch die Exponentialformel

$$\eta_T = \eta_{T_0} \exp \left(\frac{B}{R} \right) \left(\frac{T_0 - T}{T_0 \cdot T} \right). \quad (7)$$

¹¹ G. TAMMANN und A. RÜHENBECK, Ann. Physik (5) 13 (1932) 63.

¹² Vgl. S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING, „Theory of Rate Processes“, New York 1941.

Darin ist B eine Aktivierungsenergie. Die Krümmung der Kurve III zeigt, daß B nicht konstant ist. Nach EYRING ist $B = 5,1$ kcal/mol bei 0°C und sinkt auf $2,1$ kcal/mol bei 150°C . Zwischen 150 und 350°C erhält man aus der Kurve III im Mittel $B = 1,5$ kcal/mol. Auftragen dieser B -Werte gegen T läßt für 400 bis 800°C $B = 1,2$ kcal/mol plausibel erscheinen. Damit ergibt sich aus Gl. (7) die Fortsetzung der Kurve III bis 800°C .

Die punktierte Kurve IV der Abb. 2 zeigt die Äquivalentleitfähigkeit Λ von KCl in Wasser der Dichte 1 bei großer Verdünnung (Molenbruch: $1,8 \cdot 10^{-5}$). Man erhält sie bis 300°C aus den verhältnismäßig kurzen Extrapolationen der Meßwerte¹. Doch sind alle Λ -Werte hier mit einem konstanten Faktor multipliziert, der die Äquivalentleitfähigkeit bei 0°C mit dem entsprechenden Wert der reziproken Zähigkeit zusammenfallen läßt. Nach der WALDEN-Regel: $\Lambda \sim \eta_1^{-1}$ sollten die Λ - und η_1^{-1} -Kurven der Abb. 2 sich decken. Es ist aber bekannt, daß die WALDEN-Regel über größere Temperaturbereiche in flüssigem Wasser auf Grund seiner strukturellen Besonderheiten nicht erfüllt ist. Oberhalb von 200°C sind diese Besonderheiten jedoch weitgehend abgeklungen (vgl. EUCKEN¹³) und so laufen zwischen 200 und 300°C beide Kurven annähernd parallel. Daher erscheint die weitere Extrapolation der $\Lambda(\varrho = 1)$ -Kurve bis 800°C parallel zur η_1^{-1} -Kurve vertretbar. Die so gewonnenen Λ -Werte sind für die Isochore $\varrho = 1$ der früher gebrachten räumlichen Darstellung der KCl -Äquivalentleitfähigkeiten¹ benutzt worden.

Als Kurve II wurden in die Abb. 2 die η_0 -Werte für sehr kleine Dichte eingezeichnet. Es fehlten noch die Isothermen der Viskosität, die oberhalb 374°C η_0 und η_1 verbinden. Die einfachste Näherung wäre, auch dort lineare Abhängigkeit der Zähigkeit von der Dichte anzunehmen, d. h. Gl. (6) zu verwenden. Neuere Messungen der Viskosität von CO_2 , C_2H_4 , CO und N_2 bis zu hohen Drucken bei überkritischen Temperaturen¹⁴ ergaben jedoch keine Geraden im η - ϱ -Diagramm, sondern leicht gekrümmte, stärker steigende Kurven. Einen solchen Verlauf liefert auch die Theorie von ENSKOG¹⁰ für harte dipolfreie Kugelmolekeln. Wassermolekeln weichen stark von diesem Modell ab. Außerdem ist die Theorie bei sehr geringen Molekelabständen kaum noch anwendbar. Daher wurden die Viskositätswerte bei mitt-

¹³ A. EUCKEN, Gött. Nachr., Math.-Physik. Klasse, (1946) S. 38, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52 (1948) 6.

¹⁴ Vgl. E. U. FRANCK, Chemie-Ing.-Techn. 25 (1953) 442.

leren Dichten, η_0 , zwischen 400 und 800°C nach folgender Interpolationsformel berechnet:

$$\eta_0 = \eta_1 \frac{(2\eta_1 + \eta_0)d + 3\eta_0(1-d)}{(2\eta_1 + \eta_0)d + 3\eta_1(1-d)}, \quad d = \varrho/\varrho_1. \quad (8)$$

Gl. (8) wurde schon früher mit gewissem Erfolg zur Darstellung von Transportkoeffizienten hochverdichteter Gase als Funktion der Raumerfüllung dort verwendet, wo die Absolutberechnung etwa auf Grund der ENSKOGSchen Theorie wegen der Kompliziertheit der Gas-molekeln nicht möglich war¹⁴. Sie wurde ursprünglich von MAXWELL und RALEIGH für die elektrische Leitfähigkeit heterogener Legierungen mit gut leitendem Grundmaterial und schlecht leitenden Einsprengseln abgeleitet und ist hier nur sinngemäß auf die Viskosität als „Impuls-leitfähigkeit“ angewandt.

Tabelle 2. *Viskosität des Wassers*

Der obere Teil der Tabelle enthält gemessene Daten für Dampf und Flüssigkeit unter Gleichgewichtsdruck. In Klammern die Gleichgewichtstemperatur in Grad Celsius. Die übrigen η -Werte sind berechnet (abgesehen von denjenigen für $\varrho \approx 0,0$; vgl. Text)

$t^\circ\text{C}$	η in Poise $\cdot 10^4$									
	Dichte in g/cm^3									
	$\sim 0,0$	0,1 (343)	0,2 (370)	0,3 (374)	0,4 (373)	0,5 (363)	0,6 (343)	0,7 (306)	0,8 (250)	0,9 (167)
		2,4	3,1	3,9	4,3	6,0	7,5	9,0	11,0	16,5
										179
100	1,30									29
200	1,64									14,5
300	2,00									16
400	2,34	3,0	3,7	4,5	5,3	6,2	7,1	8,1	10,5	11,5
500	2,7	3,5	3,9	4,6	5,3	6,1	7,0	7,8	9,2	10,3
600	3,0	3,6	4,2	4,8	5,5	6,2	7,0	7,7	8,7	9,7
800	3,7	4,2	4,7	5,3	5,9	6,4	7,1	7,7	8,5	9,4
									8,3	9,0
										9,8

Abb. 3 zeigt räumlich die gemessene und berechnete Viskosität des Wassers, die für die weiteren Rechnungen benutzt wird. Aufgetragen sind reziproke Viskositäten, um später den Vergleich mit der elektrolytischen Leitfähigkeit der Ionen zu erleichtern. Da die Koexistenzkurve gemessen wurde, und die linke und rechte Randkurve annähernd gesichert sind, so liegt die verbleibende Unsicherheit vor allem im Durchgang der überkritischen Isothermen. Im ungünstigsten Bereich,

bei $\varrho \approx 0,5$ und $t \approx 600^\circ\text{C}$ sollte die Unsicherheit der η -Werte dennoch $\pm 20\%$ nicht übersteigen. In Anbetracht der unten zu diskutierenden großen Variation der KCl -Dissoziation ist aber ein solcher Fehler noch tragbar. Zahlenwerte der Viskosität sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

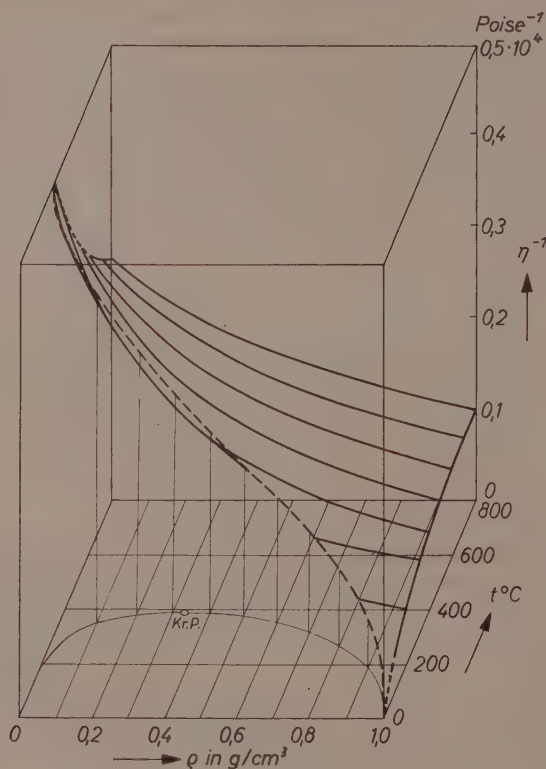


Abb. 3. Die reziproke Viskosität des Wassers.
 - - - - = gemessen; ——— = berechnet

Aequivalentleitfähigkeit des KCl bei unendlicher Verdünnung

Die Äquivalentleitfähigkeit¹⁵, Λ , eines vollständig in zwei Ionensorten zerfallenden Elektrolyten bei hoher Verdünnung sinkt nach

¹⁵ Definiert durch : $\Lambda = \kappa/c$. Mit κ = spezifischer Leitfähigkeit der Lösung in $\text{cm}^{-1} \text{Ohm}^{-1}$ und c = Volumenkonzentration des Elektrolyten in mol/cm^3 bzw. val/cm^3 .

DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER proportional der Quadratwurzel der Elektrolytkonzentration c :

$$\Lambda = \Lambda_0 - a \sqrt{c} . \quad (9)$$

Darin ist a eine von der Konzentration unabhängige Konstante. Für Kaliumchlorid bei 18°C in Wasser sinkt Λ zwischen $c = 0,001$ und $0,01$ mol/l von 127,3 auf 122,4 cm²/Ohm · mol.

Um zu prüfen, wie weit die einfache Proportionalität (9) auch auf überkritische KCl-Lösungen anwendbar ist, wurden die gemessenen

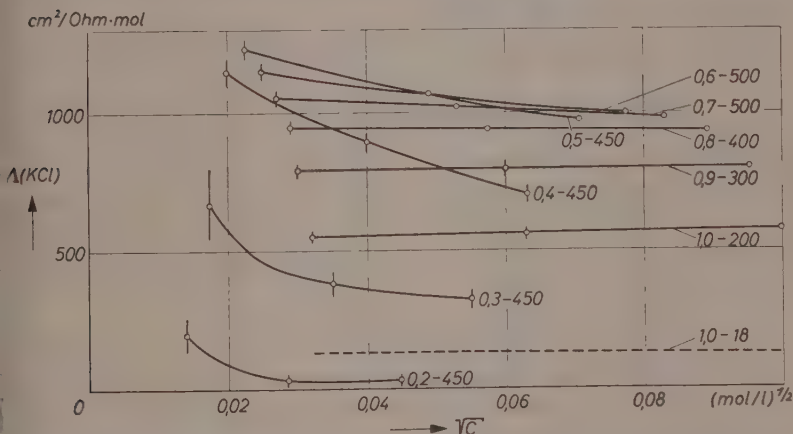


Abb. 4. Die Äquivalentleitfähigkeit von KCl in Wasser als Funktion von \sqrt{c} . Die erste der den Kurven jeweils beigegefügte zwei Zahlen gibt die Gesamtdichte der Lösung in Gramm/Kubikzentimeter, die zweite die Temperatur in Grad Celsius an

Λ (KCl)-Werte¹ bei neun verschiedenen Dichtewerten für jeweils mehrere Temperaturen als Funktion von \sqrt{c} aufgezeichnet. Einen Teil dieser Kurven enthält Abb. 4. Bei der niedrigsten Konzentration jeder Kurve ist der Molenbruch des KCl gleich $1,8 \cdot 10^{-5}$, bei der höchsten beträgt er $1,8 \cdot 10^{-4}$. Die Konzentrationen bei gleichem Molenbruch sind je nach der Gesamtdichte der Lösung verschieden. Es zeigt sich, daß die Leitfähigkeit des KCl sich innerhalb der relativ weiten Fehlergrenzen in diesem Konzentrationsbereich bei Dichten von 1,0 bis 0,8 g/cm³ kaum ändert. Zwischen 0,7 und 0,5 g/cm³ verlaufen die Kurven stark geneigt, aber noch annähernd linear. Zwischen 0,4 und 0,2 g/cm³ ist die Gl. (9) mit Sicherheit nicht mehr erfüllt.

Krümmung und starke Neigung des Verlaufs von Λ in Abhängigkeit von \sqrt{c} deuten auf unvollständige Dissoziation. Im einfachsten Fall, d. h. bei genügender Verdünnung, gilt das OSTWALDSche Verdünnungsgesetz, wonach man beim Auftragen von Λ^{-1} gegen $c \cdot \Lambda$ Geraden erhält, da

$$1/\Lambda = 1/\Lambda_0 + (c \cdot \Lambda)/(K \Lambda_0^2). \quad (10)$$

$$K = \frac{c(Cl^-) \cdot c(K^+)}{c(KCl)} \quad [\text{mol/l}]. \quad (11)$$

Die Λ -Werte für mittlere und kleine Wasserdichten liefern derart aufgetragen, jedoch keine Geraden.

Das Versagen der einfachen Gl. (10) ist wegen der niedrigen Dielektrizitätskonstanten im überkritischen Wasser zu erwarten. Sie muß verbessert werden durch Berücksichtigung der interionischen Wechselwirkung, die einmal, etwa nach Gl. (9), die Ionenbeweglichkeit beeinflusst und die außerdem über die Aktivitätskoeffizienten, f_{\pm} , in das Massenwirkungsgesetz eingehen muß. Deshalb wird im folgenden die von SHEDLOVSKY^{16, 17} angegebene Gleichung benutzt, welche sonst zur Beschreibung von Lösungen in Alkoholen, Dioxan-Wasser und ähnlichen Flüssigkeiten dient:

$$1/\Lambda \cdot S(Z) = 1/\Lambda_0 + \frac{(c \cdot \Lambda \cdot f_{\pm}^2 \cdot S(Z))}{K \cdot (\Lambda_0)^2}. \quad (12)$$

Darin korrigiert die „SHEDLOVSKY-Funktion“, $S(Z)$, den Einfluß interionischer Wechselwirkung auf die Ionenbeweglichkeit:

$$S(Z) = 1 + Z + Z^2/2 + \dots; \quad Z = a \sqrt{\Lambda \cdot c} (\Lambda_0)^{-3/2}. \quad (13)$$

Die hier erreichten Beträge von $S(Z)$ liegen zwischen 1,00 und 1,25. Auftragen von $1/\Lambda \cdot S(Z)$ gegen $c \cdot \Lambda \cdot f_{\pm}^2 \cdot S(Z)$ liefert Geraden, wenn Gl. (12) von den Meßwerten erfüllt wird. Aus den Ordinatenabschnitten bei $c = 0$ folgt die Grenzleitfähigkeit, Λ_0 , und aus den Neigungen die Dissoziationskonstante K .

Alle ausgeglichenen Λ -Meßwerte¹ wurden in SHEDLOVSKY-Darstellungen eingetragen. Dabei wurde die Konstante a , Gl. (9) und (13), nach DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER berechnet. Die dafür notwendigen ϵ - und η -Werte wurden den Tab. 1 und 2 entnommen. Die Λ_0 -Werte wurden nach der WALDEN-Regel (siehe unten) ermittelt. Für die mittleren Aktivitätskoeffizienten, f_{\pm} , wurde die zweite Näherung von

¹⁶ T. SHEDLOVSKY, J. Franklin Inst. **225** (1938) 739.

¹⁷ Vgl. H. S. HARNED und B. B. OWENS, „Electrolytic Solutions“, New York 1950.

DEBYE-HÜCKEL verwandt und für den mittleren Ionendurchmesser der Wert 4 \AA eingesetzt. Die hier auftretenden Elektrolytkonzentrationen sind so klein, daß Korrekturen für das Ionen-Eigenvolumen nach WICKE und EIGEN¹⁸ keine Rolle spielen.

Trotz aller eingeführten Korrekturen liefern die SHEDLOVSKY-Darstellungen nur bei Dichten oberhalb $0,6 \text{ g/cm}^3$ und sonst bei Temperaturen unterhalb 500°C annähernd Geraden. Sonst bleiben die Kurven mehr oder weniger gekrümmt. Auch FOGO, BENSON und COPELAND¹⁹ erhielten bereits ähnliche Resultate für $\Lambda(\text{NaCl})$ bei 390°C und $\varrho = 0,4 \text{ g/cm}^3$. Einer der möglichen Gründe ist die Bildung von Tripel-Ionen. Nach FUOSS und KRAUS^{20, 17} ist bei ein-ein-wertigen Elektrolyten mit deren Auftreten zu rechnen, wenn

$$\varepsilon \leq \frac{3 \cdot e_0^2}{8 \cdot d_3 \cdot k \cdot T} \quad (14)$$

Darin ist e_0 das elektrische Elementarquantum und d_3 der vermutliche Tripel-Ionen-Durchmesser. Setzt man $d_3 = 10^{-7} \text{ cm}$, so wird zum Beispiel für 650°C die rechte Seite der Gl. (14) zu 6,7. Tab. 1 zeigt, daß danach bei $t = 400^\circ\text{C}$ und bei $\varrho = 0,6 \text{ g/cm}^3$ mit dem Auftreten von Tripel-Ionen zu rechnen ist.

Um brauchbare SHEDLOVSKY-Geraden zu bekommen, wären weitere Messungen mit Ausgangslösungen verdünnter als $0,001 \text{ m}$ nötig, die sich jedoch aus technischen Gründen bisher nicht durchführen ließen. So mußten die für die weiteren Berechnungen nötigen Werte der Äquivalentleitfähigkeit Λ_0 bei $c = 0$ für den größeren Teil des Zustandsbereichs behelfsweise aus der Viskosität berechnet werden.

Die WALDEN-Regel, $\Lambda_0 \cdot \eta = \text{const.}$, ist für große Ionen und wasserähnliche Lösungsmittel mit der hier interessierenden Genauigkeit gut erfüllt. Für Wasser bei niedrigen Temperaturen und für kleine Ionen, wie Alkali-Ionen, ist die Konstanz des Produktes unbefriedigend. Zum Beispiel sinkt sein Wert für Na^+ -Ionen zwischen 0 und 100°C um 8% ¹⁷. Doch wurde oben bereits gezeigt (vgl. Abb. 2), daß in dem Maße, wie mit steigender Temperatur die besonderen Anomalien des Wassers abnehmen, die Regel bei Temperaturänderungen entlang von Isochoren wesentlich besser erfüllt wird. Das zeigt sich bereits beim Vergleich der

¹⁸ E. WICKE und M. EIGEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 319.

¹⁹ I. K. FOGO, S. W. BENSON und C. S. COPELAND, J. chem. Physics **22** (1954) 212.

²⁰ R. M. FUOSS, C. A. KRAUS, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2387.

Leitfähigkeitsmessungen von NOYES²¹ im flüssigen Wasser unter Gleichgewichtsdruck zwischen 200 und 300°C mit den entsprechenden Viskositäten.

Zunächst wurden die Λ_0 -Werte für $\varrho = 1,0$ und $0,9 \text{ g/cm}^3$ zwischen 200 und 300°C sowie derjenige für $\varrho = 0,8 \text{ g/cm}^3$ und 400°C durch Extrapolation aus der SHEDLOVSKY-Darstellung gewonnen, die hier äußerst schwach geneigte Geraden liefert. Dieser letzte Λ_0 -Wert von $980 \text{ cm}^2/\text{Ohm} \cdot \text{mol}$, dessen Unsicherheit auf 2% geschätzt wird, dient zur Berechnung aller übrigen aus der Zähigkeit (Tab. 2), da angenommen wird, daß bei 400°C und $\varrho = 0,8 \text{ g/cm}^3$ die Eigenassoziation des Wassers im wesentlichen abgebaut ist. Für $t^\circ\text{C}$ und die Dichte ϱ ergibt sich dann:

$$\Lambda_0(t; \varrho) = \frac{\Lambda_0(400; 0,8) \cdot \eta(400; 0,8)}{\eta(t; \varrho)} = \frac{0,89}{\eta(t; \varrho)} [\text{cm}^2/\text{Ohm} \cdot \text{mol}] \quad (15)$$

Die Resultate sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Abb. 5 zeigt Isothermen der gemessenen Äquivalentleitfähigkeit für die Lösungen mit dem niedrigsten Molenbruch KCl ($1,8 \cdot 10^{-5}$) zusammen mit den entsprechenden berechneten Λ_0 -Werten. Der Vorzeichenwechsel der

Tabelle 3. Äquivalentleitfähigkeit von KCl in H_2O bei unendlicher Verdünnung
Die unterstrichenen Werte folgen unmittelbar aus der Extrapolation der Meßwerte. Der umrahmte Wert diente als Grundlage zur Berechnung aller übrigen nach der WALDEN-Regel (Gl. (15))

$t^\circ\text{C}$	$\Lambda_0(KCl) [\text{cm}^2/\text{Ohm mol}]$							
	$\varrho [\text{g/cm}^3]$							
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
200							<u>670</u>	<u>570</u>
250						860	<u>740</u>	<u>625</u>
300					1040	920	<u>800</u>	
350				1240	1080	960		
400	1990	1680	1450	1260	1110	<u>980</u>		
450	1960	1670	1450	1280	1130	990		
500	1930	1660	1450	1290	1140	1000		
550	1900	1650	1450	1290	1140			
600	1860	1630	1450	1280	1150			
650	1820	1620	1440					
700	1780	1590						
750	1740	1560						

²¹ A. A. NOYES, A. C. MELCHER, H. C. COOPER und G. W. EASTMAN, Z. physik. Chem. **70** (1910) 335. Vgl. auch d. Sammelband v. A. A. NOYES und Mitarbeiter, Publ. Carnegie Inst. Wash. **63** (1907).

Temperaturabhängigkeit von Λ_0 zwischen niedrigen und hohen Dichten spiegelt das entsprechende Verhalten der Viskosität wieder (vgl. Abb. 3).

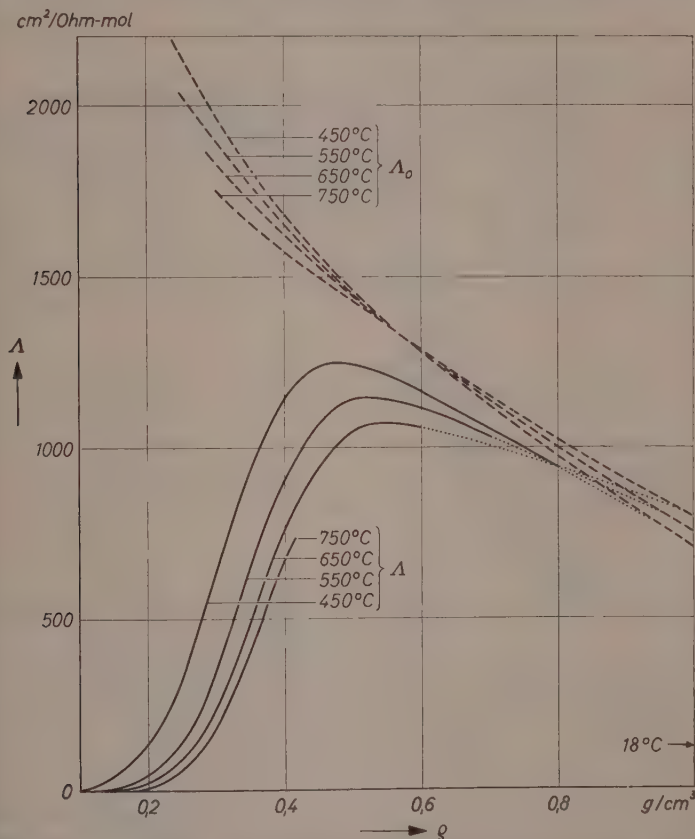


Abb. 5. Isothermen der Äquivalentleitfähigkeit von KCl in H_2O . ——— = Λ , ausgeglichene Meßkurven für Lösungen mit dem Molenbruch $1,8 \cdot 10^{-5}$ = extrapolierte Meßkurven. - - - - - = Λ_0 , aus der Viskosität berechneter Verlauf der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

Dissoziationskonstanten des KCl

Die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades $\alpha = (\Lambda/\Lambda_0) \cdot S(Z)$ von Temperatur und Dichte in den KCl - H_2O -Lösungen zeigt Abb. 6. Die Kurven gelten für den KCl -Molenbruch $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Die Dissoziationskonstanten K wurden mit Hilfe der A_0 -Werte der Tab. 3 nach Gl. (12) berechnet:

$$K = \frac{A^2 [S(Z)]^2 \cdot f_{\pm} \cdot c}{A_0 [A_0 - A \cdot S(Z)]} \quad (16)$$

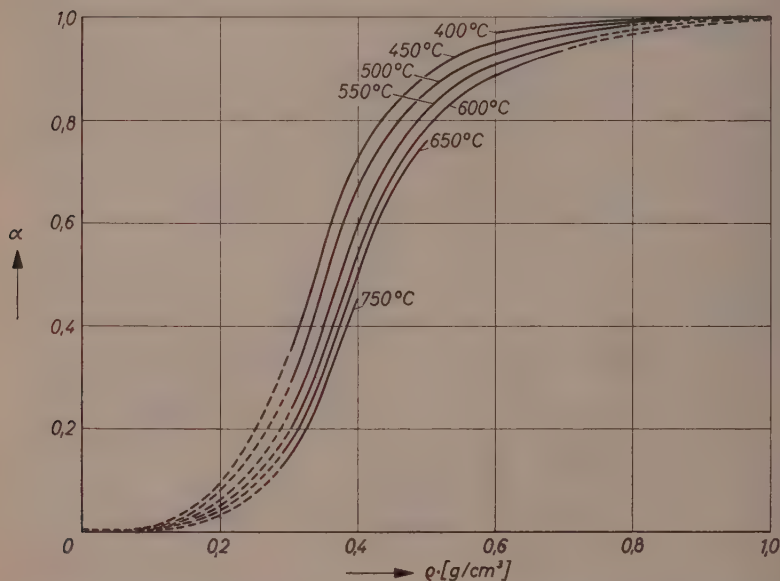


Abb. 6. Dissoziationsgrad $\alpha = (A/A_0) \cdot S(Z)$ von KCl in H_2O bei hohen Temperaturen. Kaliumchlorid-Molenbruch: $1,8 \cdot 10^{-5}$ (entspr. 0,001 m-Lösungen unter Normalbedingungen)

Für A wurden die bei der jeweiligen Temperatur und Dichte mit der niedrigsten KCl -Konzentration erhaltenen Meßwerte eingesetzt (vgl. Anm. 1 und Abb. 5). In der Tab. 4 sind die Konstanten zusammengestellt. Sie können aus den diskutierten Gründen bis zu einem Faktor 2 unsicher sein. Insgesamt erstrecken sich die Beträge jedoch über nahezu vier Größenordnungen. Sie nehmen mit steigender Temperatur schwach ab und mit steigender Dichte sehr stark zu. Bei Dichten größer als 0,8 liegt der Dissoziationsgrad über 95 %. Brauchbare Dissoziationskonstanten ließen sich dort nicht mehr ermitteln.

In der Abb. 7 wurde die Dichteabhängigkeit der Konstanten in der Form $\log K - \log \rho$ aufgetragen. Die Steigung der Isothermen ist im

Tabelle 4. Dissoziationskonstanten von Kaliumchlorid in Wasser

$t^{\circ}\text{C}$	$K = c(\text{K}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)/c(\text{KCl}) \text{ [mol/l]}$					
	$\rho \text{ [g/cm}^3\text{]}$					
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
400				$21 \cdot 10^{-3}$		
450	$36 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2,75 \cdot 10^{-3}$			
500				$6,0 \cdot 10^{-3}$	$12 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
550	$10,3 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$			
600				$2,9 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	
650	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-3}$			
700						
750	$3,7 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$				

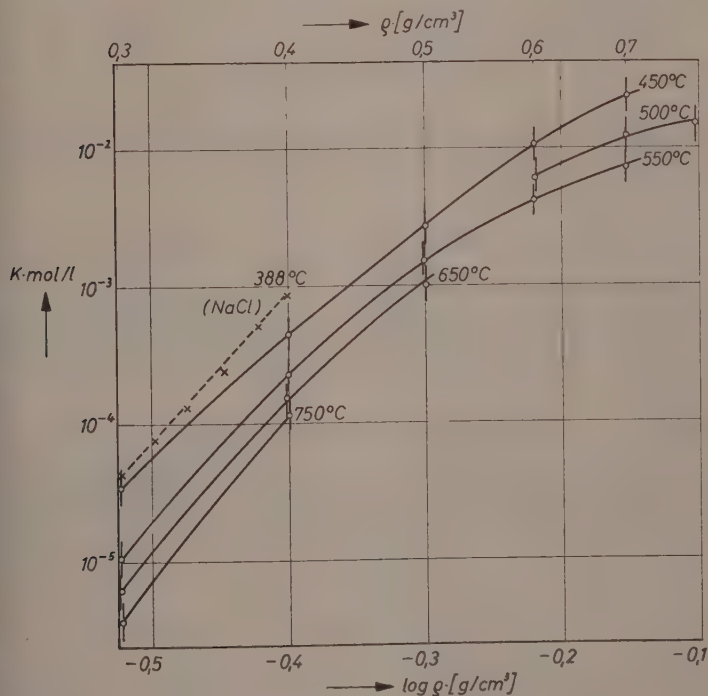


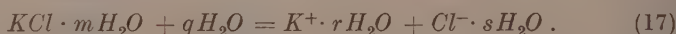
Abb. 7. Dissoziationskonstanten K des KCl in H_2O in Abhängigkeit von der Dichte der Lösung ρ . \times - - - $\times = K(\text{NaCl})$ nach FOGO, BENSON und CORRIAND¹⁷

unteren und mittleren Dichtebereich recht ähnlich. Die Konstanten bei den höchsten Dichten sind wegen der dort weitgehenden Dissoziation weniger verlässlich. Zusätzlich eingetragen ist die Dichteabhängigkeit der von FOGO, BENSON und COPELAND¹⁹ für 388°C angegebenen Dissoziationskonstanten des NaCl . In der Tab. 5 sind die mittleren Steigungen, \bar{q} , der $\log K$ - $\log \varrho$ -Kurven im Dichtebereich zwischen $\varrho = 0,3$ und $\varrho = 0,6 \text{ g/cm}^3$ zusammengestellt. Die Gewichtungsfaktoren entsprechen der Zahl der jeweils zugrunde liegenden Dissoziationskonstanten.

Tabelle 5. Dichteabhängigkeit der Dissoziationskonstanten von KCl in Wasser zwischen $\varrho = 0,3$ und $\varrho = 0,6 \text{ g/cm}^3$

$t^\circ\text{C}$	450	550	650	750
$q = \Delta \log K / \Delta \log \varrho$	8,0	8,7	9,8	11
Gewicht	1,0	1,0	0,7	0,5
\bar{q}	$9,1 \pm 1$			

Das Resultat der Tab. 5 läßt sich durch Kombination von Dissoziation und Hydratation deuten. Man schreibt für den Ionen bildenden Vorgang:



Aus den Bestimmungen der Löslichkeit von KCl in Wasser folgte, daß die maximale Hydratationszahl der neutralen KCl -Molekeln zumindest bei kleinen Wasserdampfdichten gleich 4 ist²². Wenn q etwa 8 bis 10 beträgt, so folgt:

$$r + s = m + q = 12 \text{ bis } 14 .$$

Nimmt man an, daß K^+ und Cl^- etwa gleichartig hydratisieren, so beträgt die Hydratationszahl dieser Ionen zwischen 400 und 750°C und bei Wasserdichten zwischen 0,3 und 0,6 im Mittel

$$r \approx s = 6 \text{ bis } 7 .$$

Das Massenwirkungsgesetz entsprechend Gl. (17) lautet:

$$K' = \frac{a(\text{K}^+ \cdot r\text{H}_2\text{O}) \cdot a(\text{Cl}^- \cdot s\text{H}_2\text{O})}{a(\text{KCl} \cdot m\text{H}_2\text{O}) \cdot [\alpha(\text{H}_2\text{O})]^q} \approx \frac{K}{\varrho^q \cdot 55,5^q} \quad (18)$$

$$\log K' \approx \log K - 9,1 \cdot \log \varrho - 15,8 .$$

²² E. U. FRANCK, Z. physik. Chem. Neue Folge 6 (1956) 345.

Darin sind mit a die Aktivitäten der Reaktionspartner bezeichnet. ϱ ist die Wasserdichte in g/cm^3 , die wegen der geringen Salzkonzentrationen der Lösungsdichte gleich gesetzt werden kann. Im Gegensatz zu der sonst benutzten Dissoziationskonstanten K sollte die Konstante K' in erster Näherung unabhängig von der Lösungsdichte sein.

Abb. 8 enthält die aus Tab. 4 und Gl. (18) ermittelten Werte für $\log K'$ aufgetragen gegen T^{-1} . Die Temperaturabhängigkeit der Ionen-

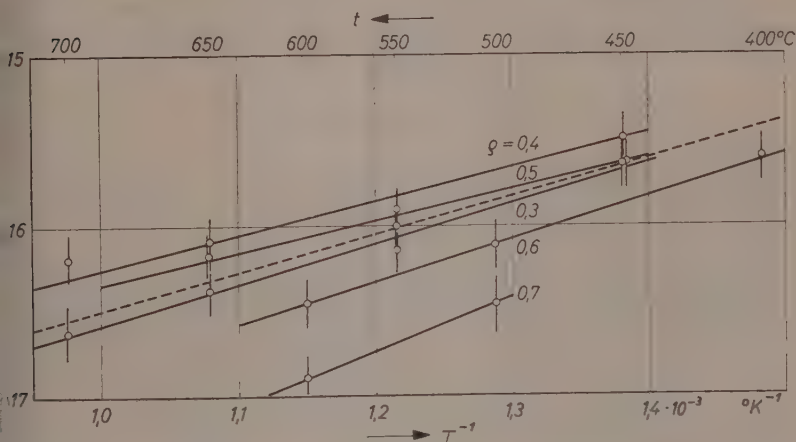


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten K' des KCl in H_2O bei verschiedenen Dichten. Vgl. Gl. (18).

ϱ = Wasserdichte in Gramm/Kubikzentimeter. - - - - = Verlauf nach Gl. (19)

bildung ist für die verschiedenen Dichten sehr ähnlich. Unter Berücksichtigung der Streubreiten lassen sich die Werte durch Geraden wiedergeben, die mit steigender Temperatur sämtlich fallen. Die Ionenbildung nach Gl. (18) ist exotherm. Der gestrichelt eingezeichnete mittlere Verlauf entspricht der Gleichung:

$$\log K' = \frac{10\,000}{4,57 \cdot T} - 18,7. \quad (19)$$

Als Mittelwerte der Reaktionsenergie und der Reaktionsentropie der Dissoziation des KCl nach Gl. (17) in dem betrachteten Zustandsbereich ergeben sich also

$$\Delta E = -10\,000 \text{ cal/mol} \quad \text{und} \quad \Delta S = -85 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}.$$

Eine Energiebilanz erlaubt, die bei der Anlagerung eines Wasserteilchens an ein K^+ - oder Cl^- -Ion freiwerdende mittlere Energie $-\Delta E_h(\text{Ion})$ abzuschätzen. In Anbetracht der Unschärfe der Werte für q und ΔE werden für die Dissoziationsenergie der KCl -Molekel in die neutralen Atome, $D_0(KCl)$, für die Ionisationsenergie der K -Atome, $I_0(K^+)$, und für die Elektronenaffinität der Cl -Atome, $A_0(Cl^-)$, jeweils die für $0^\circ K$ gültigen Werte²³ eingesetzt, und die sich zum Teil kompensierende Temperaturabhängigkeit dieser Größen vernachlässigt. Für die Energie der Assoziation je eines Wassermolekels an die neutrale KCl -Molekel, $\Delta E_h(KCl)$, werden 10 kcal/mol eingesetzt²². Es ergibt sich:

$$-(r+s) \cdot \Delta E_h(\text{Ion}) = D_0(KCl) + m \cdot \Delta E_h(KCl) + I_0(K^+) + A_0(Cl^-) - \Delta E,$$

numerisch:

$$-(r+s) \cdot \Delta E_h(\text{Ion}) = 101 + 4 \cdot 10 + 100 - 87 + 10 = 164 \text{ kcal/mol.}$$

$$\Delta E_h(\text{Ion}) = 12,5 \pm 1 \text{ kcal/mol.}$$

Nach EUCKEN¹² besteht die Hydrathülle um Ionen wie K^+ und Cl^- bei Raumtemperatur zunächst aus einer inneren Hülle von 6 bis 8 H_2O -Molekeln, deren Adsorptionsenergie einzeln größer als 8 kcal/mol sein muß. Darum lagern sich weitere, weniger fest gebundene Wassermolekeln. EIGEN und WICKE²⁴ konnten diese Vorstellung durch Bestimmung der spezifischen Wärme wäßriger Elektrolytlösungen bis $140^\circ C$ bestätigen.

Die Übereinstimmung der hier gefundenen Hydratationszahlen r und s sowie der Hydratationsenergie $\Delta E_h(\text{Ion})$ mit den für die innerste Hydratschicht im normalen flüssigen Wasser abgeleiteten Bedingungen läßt vermuten, daß oberhalb $400^\circ C$ die Hydratation der Ionen im verdichteten Dampf allein in einer einfachen, relativ festgebundenen Wasserhülle erfolgt. Mit dem bei sehr hohen Temperaturen oder sehr kleinen Dampfdichten beginnenden Abbau auch dieser Schicht muß die Ionendissoziation des KCl rasch absinken.

Herrn Prof. Dr. W. JOST möchte ich für seine Unterstützung danken.

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

²³ Vgl. E. WICKE in: „Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen“ 1950, Bd. I.

²⁴ M. EIGEN und E. WICKE, Z. Elektrochemie, angew. physik. Chem. **55** (1951) 354.

Über Mechanismus und Kinetik der Reduktion von Permanganat durch Ameisensäure zu MnO_2

Von

E. ABEL

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 28. 3. 56)

Der Reduktion von Permanganat durch Ameisensäure zu MnO_2 wird im Sinne der seinerzeit entwickelten „Kinetik von Permanganat“ ein Mechanismus zugeordnet, der die in der Literatur wiederholt diskutierte Rolle der im Laufe der Gesamtreaktion auftretenden Zwischenstufe Mn^{IV} deutet. Neuberechnung zeitlich weit zurückliegender Untersuchungen führt bei saurer Lösung für den mit MnO_2 endenden Reaktionsteil zu scharfer Bimolarität zwischen Permanganat- und Formiation. Bei Ausschluß zusätzlicher Säure tritt im Sinne der vorliegenden Kinetik Formiation-Autokatalyse ein.

Vor vielen Jahren war in dieser Zeitschrift eine Reihe von Untersuchungen über den „Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen“ erschienen¹, die diesen Mechanismus vielfach an Hand der Reduktion durch Ameisensäure aufzudecken suchten. Trotz mühevoller Arbeit der Verfasser — J. HOLLUTA und seiner Mitarbeiter — und, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, großer Genauigkeit der von ihnen gewonnenen experimentellen Befunde konnte kein vollends befriedigendes Ergebnis erzielt werden. Wohl schien diese Reduktion bimolar zwischen Permanganat- und Formiation² zu verlaufen, doch die durch die jeweilige Konzentrationenlage bedingte Vielfältigkeit der Nebenreaktionen im System $MnO_4^- + AH$ ließ Sicherheit in bezug auf den Mechanismus nicht gewinnen. Immerhin glaubte HOLLUTA diesen in der Umsetzung



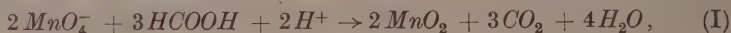
¹ J. HOLLUTA und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. **101** (1922) 34, 489; **102** (1922) 32, 276; **106** (1923) 276, 324; **107** (1923) 249, 333; **113** (1924) 464; **115** (1925) 137.

² Ameisensäure sei im folgenden durch AH , Formiation durch A^- bezeichnet.

als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu sehen, also in primärer Reduktion von sieben- zu fünfwertigem Mangan, eine Reaktionsweise, die einige Jahre später als einsetzender Schritt von D. R. MANN und F. C. TOMPKINS³ übernommen wurde.

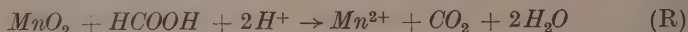
Frühzeitig war erkannt worden, daß in Reaktion von Permanganat mit Ameisensäure zwischen Mn^{VII} und Mn^{II} gewissermaßen ein Doppel von Reaktions-„Phasen“ gelegen sei, das sich je nach den Versuchsbedingungen kundzugeben schien, nach N. A. SHILOV⁴ und nach G. ORLOFF⁵, schematisch dargestellt, in der Form $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{IV} \rightarrow Mn^{II}$, nach A. SKRABAL und J. PREISS⁶ in der Form $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{III} \rightarrow Mn^{II}$; J. HOLLUTA¹ konnte das erstgenannte Schema, also MnO_2 als gelegentlichen Haltepunkt sicherstellen.

Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich auf diesen durch MnO_2 -Bildung charakterisierten Reaktionsteil, also auf die Bruttoreaktion



deren Kenntnis die Beherrschung aller weiteren Umsetzungen zwischen den genannten Partnern naturgemäß voraussetzt; hierbei zeigte es sich, daß insbesondere die Untersuchungen HOLLUTAS solche Kenntnis bereits zu vermitteln vermögen.

Der in (I) festgelegte Reaktionsumfang scheidet sich in saurer Lösung vom Reaktionsrest



dank der mit MnO_2 je nach der Azidität fallweise auftretenden Heterogenität und der dadurch bedingten Verzögerung bzw. Verhinderung des weiteren Reaktionsfortschrittes. Dies aber ist nur zum Teil das, was in der älteren Literatur als Teilung des gesamten Reaktionsweges $Mn^{VII} \rightarrow Mn^{II}$ in zwei „Phasen“ bezeichnet wird; hierin lag vielmehr die Kennzeichnung für die sehr viel auffallendere Veränderung des Reaktionsbildes bei Übergang von saurem zu neutralem bzw. alkalischem System.

Dieser letzteren Erscheinung trägt der von MANN und TOMPKINS entwickelte — im übrigen recht unwahrscheinliche — Mechanismus mit

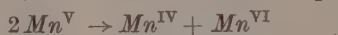
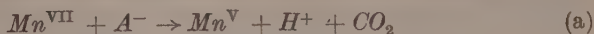
³ Trans. Faraday Soc. **37** (1941) 201; siehe auch L. M. HILL und F. C. TOMPKINS, Trans. Roy. Soc. South Africa **30** (1943) 59.

⁴ Ber. dtsch. Chem. Ges. **36** (1903) 273.

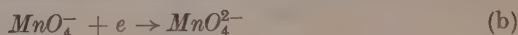
⁵ Z. physik. Chem. **80** (1913) 280.

⁶ Mh. Chem. **27** (1906) 503.

(a) als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt, in schematischer Form



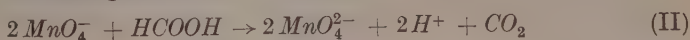
nicht Rechnung. Wohl aber glaube ich, daß die vor einiger Zeit angegebene „Kinetik von Permanganat“⁷ mit dem ersten Schritt



und der Folgeumsetzung



die Erklärung gibt, warum Reaktion (I) in der Tat ganz vorzugsweise auf *saure Lösung* beschränkt ist: Das erste Reduktionsprodukt von MnO_4^- -Ion, Manganation, ist gewissermassen der Schranken, der bei Übergang von (hinreichender) Azidität zu Neutralität bzw. Alkalinität in Hinblick auf die praktisch an H^+ -Ion gebundene Zwischenbildung von MnO_2 einer glatten und unverzögerten Weiterreduktion von MnO_4^{2-} im Wege steht. Diese Verzögerung bzw. Verhinderung des „normalen“ Reaktionsweges ist es, die in neutralem⁹ bzw. alkalischem System *Manganat* zum (vorübergehenden) Haltepunkt werden läßt, gemäß der Bruttogleichung:



mit allen jenen komplizierten Folgereaktionen, denen in neutraler und alkalischer Lösung Manganat in Umsetzung mit Permanganat ausgesetzt ist^{1, 10}.

Dem Gesagten zufolge ist wohl mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß in Umsetzung von Ameisensäure mit Permanganat *electron transfer (b) geschwindigkeitsbestimmend ist, mit Formation als Elektronsender*¹¹. Dies gibt den

⁷ Mh. Chem. 80 (1949) 455.

⁸ Das Pfeilzeichen bedeutet Reaktionsrichtung ohne Rücksichtnahme auf Gleichgewichtseinstellung: $H_2MnO_4 \rightleftharpoons 2H^+ + MnO_4^{2-} \rightleftharpoons 2OH^- + MnO_2^{2+}$.

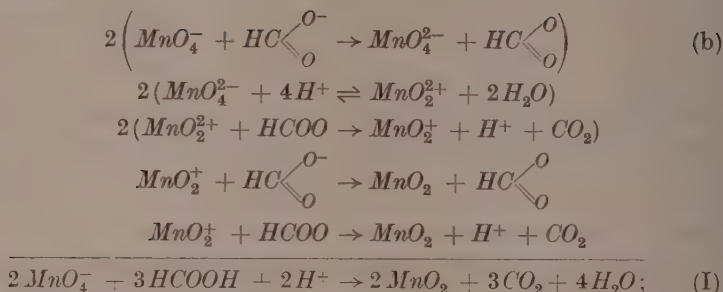
⁹ Neutrales System wird im Reaktionsverlauf alkalisch.

¹⁰ Siehe auch E. ABEL, Mh. Chem. 86 (1955) 461.

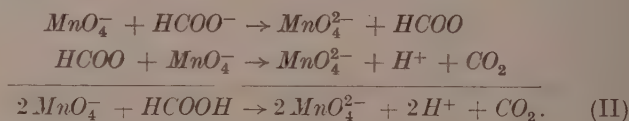
¹¹ Es ist anzunehmen, daß die *Struktur* dieses Mechanismus der Oxydation durch Permanganat nicht gerade auf das vorliegende einfachste Beispiel organischer Säuren beschränkt sei, sondern auch bei Oxydation *C-reicher* organischer Säuren durch Permanganat, wie solche gerade in letzter Zeit vielfach untersucht wurde, eine Rolle spielt.

Mechanismus

für Reaktion (I):



für Reaktion (II):



Die aus diesen Mechanismen ableitbare

*Kinetik*führt zu Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit v und dem Produkte aus den Konzentrationen von Permanganat- und Formiation,

$$v = k [\text{MnO}_4^-] [\text{A}^-],$$

wie für (I) dies J. HOLLUTA vermutet hat, und D. R. MANN und F. C. TOMPKINS aus zeichnerisch ermittelten Anfangsgeschwindigkeiten erschlossen haben.

Gewisse Besonderheiten zeigt die Kinetik von (I) insofern, als ihre Form verschieden ist, je nach dem

$$(H^+) \left\{ \begin{array}{l} > \\ = \\ < \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Fall A} \\ -\Delta(\text{MnO}_4^-) \left\{ \begin{array}{l} \text{Fall B: } (H^+) > 0 \\ \text{Fall C: } (H^+) = 0 \end{array} \right\} \\ \end{array} \right\} (\text{HCOOH}) \cong 5^{12} (-\Delta(\text{MnO}_4^-)),$$

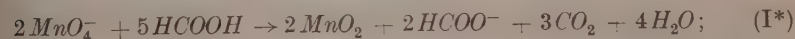
wobei H^+ -Ion, soweit dieses der HCOOH -Dissoziation entstammt, nicht mitgerechnet ist.

Im Falle A ist die Grenze kaum zu ziehen, die die Reaktionen (I) und (R) scheidet; weit jenseits dieser Grenze liegen die bereits er-

¹² Anderenfalls träte während des Reaktionsverlaufes von Reaktionsbeginn an Alkalinität ein, was im Sinne unseres Themas ausgeschaltet bleiben soll.

wähnten Untersuchungen von A. SKRABAL und J. PREISS⁶, die bei weit höheren Säure- (H_2SO_4 -) Konzentrationen arbeiteten als Beschränkung auf (I) gefordert hätte. Durchsichtiges Versuchsmaterial innerhalb des durch A gekennzeichneten Gebietes liegt, soweit mir bekannt ist, überhaupt nicht vor.

Im Falle B tritt ab Erreichung $(H^+) = -\Delta(MnO_4^-)$ nach Maßgabe des primär gebildeten, nun nicht mehr mit H^+ zu AH umsetzbaren A^- -Ions *Formation-Autokatalyse* ein:



die resultierende Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich aus der Konkurrenz zwischen dem Sinken des Faktors $[MnO_4^-]$ und dem nun erfolgenden Anstieg des Faktors $[HCOO^-]$. Abb. 1 zeigt in relativem Maßstabe an Hand von Versuchen von MANN und TOMPKINS¹³, wie bei sonst unverändertem Substrat mit zunehmender H^+ - (H_2SO_4)-Konzentration zeitlicher Geschwindigkeitsanstieg [Kurven (1) und (2)]

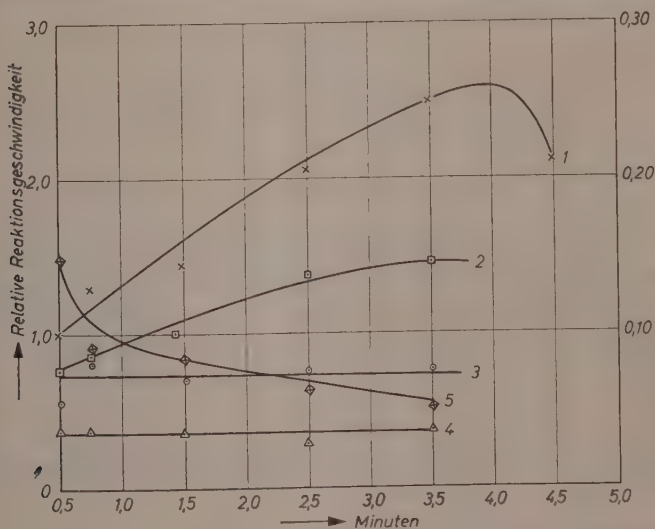


Abb. 1. Relative Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Anfangsgeschwindigkeit in Versuch Kurve (1) wurde ad Kurven (2), (3), (4) gleich 1,0, ad Kurve (5) gleich 0,10 gesetzt. (MnO_4) = 0,00833 Mol/L; ($HCOOH$) = 0,025 Mol/L; (H_2SO_4) = 0,0 (Kurve I); 0,00083 (Kurve 2); 0,00416 (Kurve 3); 0,00833 (Kurve 4); 0,0167 (Kurve 5) Mol/L

¹³ L. c. S. 203, Tab. II.

über praktische Geschwindigkeitskonstanz [Kurven (3) und (4)] zu Geschwindigkeitsabfall übergeht.

Bei $(H^+) = 0$ (Fall C) kommt diese Autokatalyse besonders deutlich zum Ausdruck, und diesbezügliche Versuche HOLLUTAS sind es vornehmlich, aus denen sich auf Grund des nun erschlossenen Ansatzes die Geschwindigkeitskonstante k der Permanganatreduktion durch Ameisensäure sehr befriedigend gewinnen läßt.

Sind für diesen Fall a und b die Anfangskonzentrationen (Mol/L) von Permanganat und Ameisensäure und ist x die dem Zeitpunkte t (Minuten) zugeordnete Abnahme von a — wenn ausgedrückt in Kubikzentimeter der betreffenden Titerlösung, seien die bezüglichen Werte gequert mit α als Verhältnis zwischen ungequerten und gequerten Beträgen —, so berechnet sich die jeweilige Konzentration ζ an H^+ -Ion bzw. an Formation, soweit letzteres der Dissoziation der Ameisensäure entstammt, als Funktion des Reaktionsfortschrittes x aus der Dissoziationsgleichung

$$\frac{\zeta(\zeta + x)}{b - 2,5x - \zeta} = K,$$

wenn $K (= 1,77 \cdot 10^{-4})^{14}$ die Dissoziationskonstante von AH ist; $\zeta + x = [A^-]$. Für v ergibt sich

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a - x)(\zeta + x), \quad \text{bzw.} \quad \bar{v} = \frac{d\bar{x}}{dt} = k\alpha(\bar{a} - \bar{x})(\bar{\zeta} + \bar{x}).$$

In nachstehender Tab. 1 sind in Neuberechnung von Versuchen HOLLUTAS für eine Reihe von \bar{x} -Werten (Kol. 1) die zugehörigen Formation-Konzentrationen $[A^-]$ (Kol. 2, 7, 12) eingetragen; sie lassen sich leicht im Wege des Koeffizienten β (Kol. 5, 10, 15) in eine lineare Beziehung

$$[\overline{A^-}] = \bar{\zeta} + \bar{x} = \bar{\zeta}_0 + \beta\bar{x}; \quad \bar{\zeta}_0 = \bar{\zeta}_{\bar{x}=0} \quad (\text{Kol. 4, 9, 14})$$

einordnen, so daß unter Berücksichtigung des Umrechnungsfaktors α (Kol. 3, 8, 13)

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = k\alpha(\bar{a} - \bar{x})(\bar{\zeta}_0 + \beta\bar{x}),$$

$$\bar{k} = \frac{1}{t} \log \frac{(\bar{\zeta}_0 + \beta\bar{x})\bar{a}}{(\bar{a} - \bar{x})\bar{\zeta}_0}; \quad \frac{k}{\bar{k}} = \frac{2,3}{\alpha(\bar{\zeta}_0 + \beta\bar{a})} \quad (\text{Kol. 6, 11, 16}).$$

¹⁴ H. S. HARNED und N. D. EMBREE, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 1042; die Temperaturabhängigkeit zwischen 20° und 30° C ist sehr geringfügig.

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$a \cdot 10^4$															
$b \cdot 10^4$															
\bar{x}	$[A^-] =$ $(\zeta + x) \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\bar{\zeta}_0$	β	$k \cdot 10^{-3}$ \bar{k}	$[A^-] =$ $(\zeta + x) \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\bar{\zeta}_0$	β	$k \cdot 10^{-3}$ \bar{k}	$[A^-] =$ $(\zeta + x) \cdot 10^3$	$\alpha \cdot 10^5$	$\bar{\zeta}_0$	β	$k \cdot 10^{-3}$ \bar{k}
0	1,73					1,06					1,54				
2	1,75					1,09					1,59				
5	1,79					1,11					1,70				
10	1,86	3,20	54	0,42	1,12	1,20	3,33	32	0,40	1,57	1,92	6,67	22,5	0,55	0,88
15	1,92					1,27					2,00				
20	2,02					1,32					2,26				
25	2,08					1,42					2,41				

Tabelle 2

I ¹⁵			II ¹⁵			III ¹⁵		
22° C			25 ' 1° C					
a · 10 ⁴ = 8,0 b · 10 ⁴ = 185,5			10,0 75,0			20,0 150,0		
<i>t'</i> Min.	Umsatz %	\bar{k}	<i>t'</i> Min.	Umsatz %	\bar{k}	<i>t'</i> Min.	Umsatz %	\bar{k}
1,25	16,0	(0,0717)	2,0	18,7	(0,0597)	1	13,0	(0,0990)
2,28	26,8	(0,0692)	3,0	26,7	(0,0587)	3	35,6	0,0974
4,42	43,2	0,0638	5,0	39,6	0,0553	5	53,2	0,0946
5,75	53,1	0,0650	6,0	45,6	0,0548	7	67,5	0,0947
10,0	74,5	0,0650	8,08	56,6	0,0545	9	77,8	0,0943
15,0	88,0	0,0655	10,0	64,3	0,0541	12	87,7	0,0957
			15,0	79,7	0,0538	15	93,6	0,0950
			20,0	88,9	0,0539			
	Mittel 0,0648 <i>k</i> = 72,6			Mittel 0,0544 <i>k</i> = 85,1			Mittel 0,0953 <i>k</i> = 84,0	

Tabelle 3. a = 0,00080 Mol/L; 22° C

IV ¹⁶			V ¹⁶			VI ¹⁶		
b · 10 ⁴ = 139,2 c · 10 ⁴ = 46,3			93,8 91,7			47,5 138,0		
t' Min.	Umsatz %	\bar{k}	t' Min.	Umsatz %	\bar{k}	t' Min.	Umsatz %	\bar{k}
1,08	36,7	0,202	0,59	30,0	(0,280)	0,42	39,2	0,540
2,00	57,2	0,199	2,33	85,0	0,364	1,25	77,8	0,538
3,17	73,6	0,196	3,25	93,3	0,369	2,00	90,6	0,525
4,75	84,7	0,181	4,25	97,8	(0,400)	3,00	97,6	0,544
7,50	97,1	0,212						
	Mittel 0,200 k = 80,0			Mittel 0,367 k = 84,5			Mittel 0,537 k = 85,0	

¹⁵ J. HOLLUTA, l. c. Auszug aus Tab. 1, S. 38 (I); Tab. 7 (S. 43) (II); Tab. 5 (S. 42) (III).

¹⁶ L. c.; Tab. 2 (S. 38) (IV); Tab. 3 (S. 38) (V); Tab. 4 (S. 39) (VI).

Tab. 2 gibt die bezüglichen k -Werte, wobei jeweils vorzügliche Konstanz bis zu rund 90%igem Umsatz ersichtlich ist; Unabhängigkeit von — erheblicher — Variation der Anfangsbedingungen ist, wie in Tab. 2, in gleicher Weise auch durch Tab. 3 belegt. Letztere umfaßt Versuche, beidene *von vornherein* Formiat [der Konzentration c (Mol/L)] zugegen war. Auch hier muß die Konstanz des Geschwindigkeitskoeffizienten, bei starker Veränderung der Ausgangskonzentrationen, wieder innerhalb eines nahezu bis zu völligem Aufbrauchen von Permanganat führenden Bereiches, als sehr befriedigend bezeichnet werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß für die Reduktion von Permanganat durch Ameisensäure, soweit dieselbe in saurer Lösung bis zur Stufe Mn^{IV} führt, sich aus älteren Arbeiten scharfe Bimolarität errechnet; der — bimolare — Geschwindigkeitskoeffizient der Umsetzung zwischen MnO_4^- - und $HCOO^-$ -Ion ergibt sich zwischen 22° und 25° C (im Mittel) zu 82 [(Mol/L) $^{-1}$; Min $^{-1}$]. Bei Ausschluß zusätzlicher Säure kommt es zu Formiation-Autokatalyse. Die in geeignet saurer Lösung sich vollziehende Reaktionsteilung bei Erreichung der Stufe Mn^{IV} (MnO_2) findet in dem dargelegten über MnO_4^{2-} führenden Mechanismus ihre Deutung.

Buchbesprechung

Die silikatischen Tonminerale. Von KARL JASMUND. (Monographien zu „Angewandte Chemie“ und „Chemie-Ingenieur-Technik“ Nr. 60). 2. erw. Auflage, Verlag Chemie GmbH., Weinheim Bergstr. 1955. 192 S., 74 Tab., 43 Abb. Kart. DM 17,60.

Die vorliegende Auflage stellt gegenüber der ersten Auflage (1951) nicht nur nach der Zahl der Seiten und dem Umfang der berücksichtigten Literatur sondern auch inhaltlich eine sehr wesentliche und wertvolle Erweiterung vor. Die Zahl der zitierten Arbeiten (530) hat sich fast verdoppelt. Die Anordnung des Stoffes ist geblieben, im ersten Teil werden die Untersuchungsmethoden und der allgemeine strukturelle Aufbau der Tonminerale in einer Weise besprochen, die auch dem, der diesem Gebiet ferner steht, es ermöglicht sich rasch und leicht über den Kenntnisstand und die Verfahren in diesem Forschungszweig zu orientieren. Alle Abschnitte dieses Teils, insbesondere das Kapitel über Thixotropie, sind erweitert.

Der zweite Teil des Buches ist der speziellen Beschreibung der Tonminerale gewidmet, er behandelt Gitterbau, chemische Zusammensetzung, Ionenaustausch, Quellung, Thixotropie, optische Eigenschaften, Entwässerung, Plastizität, Vorkommen und technische Verwendung. Erheblich an Umfang zugenommen gegenüber der ersten Auflage haben die Abschnitte über die Montmorillonit-Gruppe und die Bildungsbedingungen der Illite und anderer am Aufbau von Böden und Sedimenten beteiligter Tonminerale. Neu hinzugekommen ist außerdem ein Sachverzeichnis.

Die Erforschung der Tonminerale bietet methodisch besonders große Schwierigkeiten, es werden ständig von den verschiedensten Disziplinen her neue Verfahren zu ihrer Untersuchung entwickelt. Man muß daher Verfasser und Verlag dieses Buches besonders dankbar sein, daß in so kurzer Zeit eine neue Auflage erschien, die nicht nur dem Fachmineralogen, sondern auch dem Chemiker, Geologen, Bodenkundler und Keramiker in kritischer Weise den Kenntnisstand und die neuesten Untersuchungsmethoden schildert.

H. Aldinger, Stuttgart.

Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion muß offenbar mit wachsender Adsorptionsenergie des H_{ad} zunehmen, so daß unter dieser Voraussetzung ein entgegengesetzter Zusammenhang zwischen Adsorptionsenergie und Überspannung zu erwarten wäre.

Noch kaum in diese Überlegungen einbezogen worden ist die Aktivierungsenergie der von HEYROVSKY bzw. HORIUTI⁷ diskutierten Möglichkeit zur Molekülbildung, die als Parallel-Reaktion zur Rekombination in Betracht zu ziehen ist. Wir wollen diese Reaktion in folgender Weise formulieren⁸:



Die Vermutung liegt nahe, daß auch die Aktivierungsenergien der Rekombinationsreaktion (II) und der HORIUTI-Reaktion (III) in einem engen Zusammenhang mit der Adsorptionsenergie des Wasserstoffs stehen und eine Diskussion dieses Zusammenhanges zu einem besseren Verständnis der Relationen zwischen den Geschwindigkeiten der obigen 3 Reaktionen führen kann⁹. Auf einen solchen Zusammenhang ist schon von PARSONS¹⁰ hingewiesen worden. Eine genauere Diskussion dieser Frage soll im folgenden durchgeführt werden.

⁷ J. HEYROVSKY, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 44 (1925) 493; J. HORIUTI und G. OKAMOTO, Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. (Tokyo) 28 (1936) 231.

^{7a} J. HORIUTI, T. KEII und K. HIROTA: J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. Vol. II (1951) 1.

⁸ HORIUTI hat in späteren Arbeiten^{7a} den von ihm „elektrochemisch“ benannten Reaktionsmechanismus anders formuliert und speziell für Quecksilber als Elektrodenmetall die Reaktion:



als geschwindigkeitsbestimmend angesehen. Abgesehen davon, daß gerade beim Hg alle bisherigen experimentellen Befunde dafür sprechen, daß hier die VOLMER-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist⁹, lassen sich so präzise Schlüsse aus rein theoretischen Modell-Überlegungen wegen der verschiedenen Vernachlässigungen und unbekannten Parameter der benutzten Modelle schwerlich ableiten. Der obige Mechanismus würde bedeuten, daß die Desorption von H_2 geschwindigkeitsbestimmend ist; denn der Zustand: $H_{2ad}^+ + e_{\text{Metall}}^-$ ist ein Grenzzustand des adsorbierten H_2 -Moleküls, der mit H_{2ad} in Resonanz stehen muß. Bei Metallen mit hoher Überspannung, für welche die angeführten Berechnungen gelten, hat man bisher keine Anzeichen für eine gehemmte Desorption von H_2 und eine entsprechend große Belegung der Oberfläche mit adsorbiertem H_2 (bzw. H_2^+) gefunden. Wir halten daher die ursprüngliche Formulierung der Reaktion für wahrscheinlicher.

⁹ Vgl. H. GERISCHER und W. MEHL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 1049.

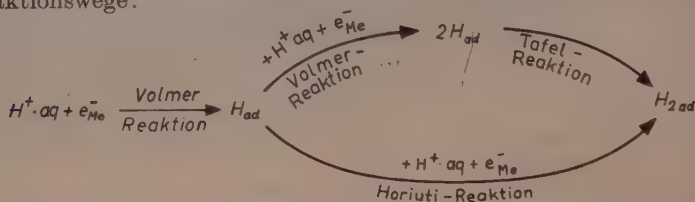
¹⁰ R. PARSONS, J. de Chimie Physique 49 (1952) 82.

Dabei lassen sich allerdings einige grobe Vereinfachungen der energetischen Verhältnisse nicht umgehen. So wird z. B. mit einem uniformen, mittleren Wert der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs für ein bestimmtes Metall gerechnet werden. Bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse über die atomistische Struktur der Phasengrenze Metall-Elektrolyt wäre der Versuch einer quantitativen Abschätzung der energetischen Verhältnisse unter Berücksichtigung örtlicher Unterschiede verfrüht. Es wird auch darauf verzichtet werden, bestimmte Modelle quantitativ durchzurechnen, wie es etwa PARSONS und BOCKRIS für die VOLMER-Reaktion getan haben¹¹. In diesen Überlegungen soll nur eine qualitative Abschätzung der Aktivierungsenergien dieser drei Reaktionen und der zwischen diesen bestehenden Relationen angestrebt werden, um daraus eine Aussage über den bevorzugten Reaktionsweg gewinnen zu können.

Reaktionswege

Die oben angeführten drei Reaktionen an der Phasengrenze spielen im Reaktionsablauf eine unterschiedliche Rolle. Während die VOLMER-Reaktion in jedem Fall in der Reaktionsfolge enthalten sein muß, konkurrieren die TAFEL- und HORIUTI-Reaktion als Parallel-Reaktionen miteinander, so daß hier die schnellere Reaktion bevorzugt wird. Wir müssen unterscheiden zwischen der Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und der Frage nach dem Reaktionsweg. Geschwindigkeitsbestimmend kann entweder die VOLMER-Reaktion oder die *schnellere* der beiden Folgereaktionen sein. Der Reaktionsweg wird in jedem Fall durch die schnellere der beiden Folgereaktionen bestimmt.

Bei genauerer Betrachtung erkennt man, daß die HORIUTI-Reaktion auch schon in einem gewissen Konkurrenzverhältnis zur VOLMER-Reaktion steht. Man sieht dies sofort in folgender Formulierung der Reaktionswege:



¹¹ R. PARSONS und J. O'M. BOCKRIS, Trans. Faraday Soc. **47** (1951) 914.

Über den Zusammenhang zwischen dem Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung und der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen

Von

HEINZ GERISCHER

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 21. 3. 56)

Es wird der Einfluß der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs auf die verschiedenen Reaktionen diskutiert, die im Reaktionsablauf bei der kathodischen Wasserstoffentwicklung mitwirken können. Die theoretische Analyse ergibt, daß bei Metallen mit kleiner Adsorptionsenergie für H -Atome der VOLMER-HORIUTI-Mechanismus bevorzugt und die VOLMER-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Die erste Aussage gilt für mittlere Stromdichten in der Größenordnung von mA/cm^2 .

An Metallen, bei denen die Adsorptionsenergie einen kritischen Wert übersteigt, wird die HORIUTI-Reaktion oder die TAFELSche Rekombinationsreaktion geschwindigkeitsbestimmend. Eine genaue Aussage über das Verhältnis zwischen diesen beiden Konkurrenz-Reaktionen läßt sich aus dieser vereinfachten Analyse nicht herleiten. Es zeigt sich jedoch, daß die TAFEL-Reaktion nur in einem Bereich mittlerer Adsorptionsenergie im Reaktionsablauf zu erwarten ist, während bei sehr großer Adsorptionsenergie die Reaktion wieder bevorzugt über die HORIUTI-Reaktion verlaufen sollte.

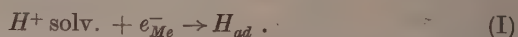
Die Kinetik der elektrolytischen Abscheidung von Wasserstoff an verschiedenen Metallen ist außerordentlich kompliziert und unterschiedlich¹. Um so wichtiger ist es, diejenigen Parameter zu diskutieren, die eine generelle Bedeutung für den Reaktionsablauf an den einzelnen Metallen besitzen. Als ein solcher Parameter hat sich vor allem die Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an den verschiedenen Metallen erwiesen. Diese Erkenntnis ist schon 1924 von BONHOEFFER² ausgesprochen worden, der auf Grund seiner Versuche

¹ K. WIRTZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938) 303; J. O'M. BUCKRIS und E. C. POTTER: J. electrochem. Soc. **99** (1952) 169; C. A. KNORR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 647.

² K. F. BONHOEFFER, Z. physik. Chem., Abt. A **113** (1924) 199.

über die katalytische Wirkung verschiedener Metalle für die Rekombination des atomaren Wasserstoffs auf die enge Parallelität zwischen Wasserstoff-Überspannung und katalytischer Wirksamkeit hinwies. Es ergab sich, daß Metalle mit großer Wasserstoff-Überspannung schlechte, Metalle mit geringer Wasserstoff-Überspannung gute Katalysatoren der Rekombination waren. Dieser Befund wurde von BONHOEFFER in folgender Weise gedeutet: „Die größere Affinität eines Metalles zu oberflächlicher Wasserstoffbindung (Adsorption) bewirkt einerseits eine kleinere freie Reduktionsenergie des Hydrids und somit kleinere Überspannung, andererseits eine besser bedeckende Wasserstoffbelegung und somit bessere Gelegenheit zur Katalyse im Gasraum.“ (l. c. S. 214.)

Die „Affinität zur oberflächlichen Wasserstoffbindung“ ist im wesentlichen bestimmt durch die Adsorptionsenergie für Wasserstoffatome. Die Rolle dieser Adsorptionsenergie für die Kinetik der Entladungsreaktion:



die von ERDEY-GRUZ und VOLMER³ als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Wasserstoff-Abscheidung an Metallen mit hoher Überspannung diskutiert wurde, ist zuerst von HORIUTI und POLANYI⁴ genauer interpretiert worden. Diese Autoren betrachteten den Verlauf der potentiellen Energie für den Übergang eines Protons aus seiner Solvatbindung in die Adsorptionsbindung am Metall gemäß obiger „VOLMER-Reaktion“ (I)⁵ und zeigten, daß die Aktivierungsenergie für diese Reaktion um so kleiner werden muß, je größer die Adsorptionsenergie des Wasserstoffatoms am Metall ist. Analoge Überlegungen sind kürzlich von RÜETSCHI und DELAHAY an Hand eines größeren Zahlenmaterials ausgeführt worden⁶.

Diese einfache Deutung des BONHOEFFERSchen Befundes ist allerdings oft mißverstanden worden. Insbesondere ergaben sich dort Schwierigkeiten, wo als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die TAFELSche Rekombinations-Reaktion angesehen wurde.



³ T. ERDEY-GRUZ und M. VOLMER, Z. physik. Chem., Abt. A **150** (1930) 203.

⁴ J. HORIUTI und M. POLANYI, Acta physicochim. URSS **2** (1935) 505.

⁵ Bezüglich der Benennung dieser Reaktionen vergl.: K. J. VETTER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 435; H. GERISCHER und W. MEHL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 1049.

⁶ P. RÜETSCHI und P. DELAHAY, J. chem. Physics **23** (1955) 195.

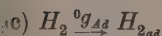
Wir berechnen diese Energiebeträge auf Grund folgender Reaktionsfolgen und gehen dabei aus von der freien Energie des H_2 unter Standardbedingungen (25°C , 1 Atm.), die wir willkürlich gleich 0 setzen:



$${}^0g_1 = {}^0g_D + {}^0g_J + {}^0g_{ad} + {}^0g_s + {}^0g_\Phi$$



$${}^0g_2 = {}^0g_D + 2 {}^0g_{ad}$$



$${}^0g_3 = {}^0g_{Ad}$$

Beim Einbringen der elektrisch geladenen Teilchen H^+ und e^- in die Lösung, bzw. in das Metall muß Arbeit gegen die elektrischen Kräfte geleistet werden. Da wir die elektrischen Potentiale im Innern der beiden Phasen nicht kennen, kann man diese Arbeit schwer abschätzen. Diese Schwierigkeit läßt sich aber in folgender Weise umgehen¹⁴.

Wir wählen als Bezugszustand die Phasengrenze Metall/Elektrolyt beim Gleichgewichtspotential der Normal-Wasserstoff-Elektrode. Unter dieser Bedingung gilt für die Reaktion:



Das bedeutet analog zur Reaktionsfolge a)

$${}^0g_D + 2{}^0g_J + 2{}^0g_\Phi + 2({}^0g_s + RT \ln c'_{H^+}) = 0.$$

Für c'_{H^+} ist, wie wir vorhin gesehen hatten, 10^{-11} zu setzen. Damit ergibt sich:

$${}^0g_J + {}^0g_s + {}^0g_\Phi = - \frac{{}^0g_D - 15}{2} \text{ Kcal.}$$

Für 0g_D erhält man aus Dissoziationsenthalpie und Entropiedifferenz zwischen H_2 und $2H$ den Wert:

$${}^0g_D = 95 \text{ Kcal.}$$

Setzt man diese Werte in a) ein, so ergibt sich:

$${}^0g_1 = 55 \text{ Kcal} + {}^0g_{ad}$$

$${}^0g_2 = 95 \text{ Kcal} + 2{}^0g_{ad}.$$

¹⁴ Ähnliche Überlegungen haben bereits PARSONS und BOCKRIS¹¹, sowie TEMKIN¹⁵ angestellt.

¹⁵ M. TEMKIN, J. physic. Chem. USSR 22 (1948) 1081.

Damit haben wir die freie Energie dieser beiden Zustände als Funktion der freien Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs. Wir teilen die freie Adsorptionsenergie noch auf in Enthalpie und Entropie.

$$^0g_{ad} = ^0h_{ad} - T^0s_{ad}.$$

Der Unterschied der freien Adsorptionsenergie bei verschiedenen Metallen wird im wesentlichen auf Unterschieden in der Bindungsenergie, d. h. in $^0h_{ad}$ beruhen. Der Entropieunterschied gegenüber H_{gas} unter Normalbedingungen sollte dagegen bei allen Metallen in der gleichen Größenordnung liegen und entspricht im wesentlichen dem Verlust eines Freiheitsgrades der Translation plus einem Glied, das durch den Übergang zu einem anderen Bezugszustand (Mol/cm² statt Mol/22,4l) notwendig wird. (Vgl. KIMBALL¹² l. c. S. 450.)

Man erhält:

$$^0s_{ad} \approx -57 \text{ cal/Grad.}$$

Mit diesem Wert ergibt sich:

$$^0g_1 \approx 72 \text{ Kcal} + h_{ad}$$

$$^0g_2 \approx 129 \text{ Kcal} + 2h_{ad}.$$

Dabei ist noch zu beachten, daß h_{ad} hier die Enthalpieänderung für Adsorption von H-Atomen an der Grenzfläche Metall/Lösung bedeutet. Demgemäß ist darin noch ein Beitrag enthalten, der von der Verdrängung der Lösungsmittel-Moleküle von ihren Adsorptionsplätzen herrührt. Da hierzu Energie aufgewandt werden muß, wird h_{ad} dadurch verkleinert. Dieser Unterschied wird aber kaum mehr als einige Kcal betragen (vgl. PARSONS und BOCKRIS¹¹).

Für $^0g_{ad}$ kann man eine ähnliche Überlegung anstellen. Die Adsorptionsenergie von H_2 dürfte sich bei den verschiedenen Metallen relativ wenig unterscheiden, da hierfür vor allem VAN DER WAALSsche Kräfte maßgeblich sind. Da die Adsorption wieder eine Verdrängung der an den Adsorptionsplätzen gebundenen Lösungsmittelmoleküle voraussetzt, muß man insgesamt sogar eine positive Adsorptionsenthalpie erwarten. Wir wollen mit ca. 5 Kcal für h_a rechnen. Hierzu kommt noch ein Entropieglied. Die Entropieänderung für den Übergang aus dem Gasraum in den Adsorptionszustand dürfte wegen der verbleibenden größeren Beweglichkeit zwar etwas kleiner sein, aber doch in der gleichen Größenordnung liegen, wie oben für H-Atome berechnet wurde. Wir wollen daher mit einem Wert von

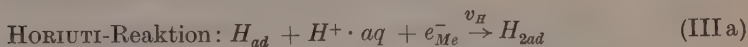
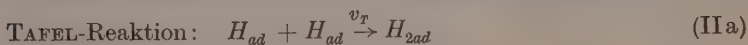
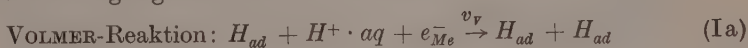
$$^0g_s = \approx 20 \text{ Kcal}$$

rechnen und diesen Wert im Rahmen unserer Abschätzung als unabhängig vom Metall ansehen.

Die Werte, die sich aus dieser Abschätzung für 0g_1 ; 0g_2 und $^0g_{ad}$ ergeben, sind in Abb. 1 als Funktion der Adsorptionsenthalpie h_a dargestellt. *Entscheidend für unsere weiteren Betrachtungen ist der Um*

Der formale Grund ist der, daß die VOLMER-Reaktion zweimal ablaufen muß, um den Stoff-Umsatz in der bimolekularen TAFEL-Reaktion aufrechtzuerhalten. Anschaulich gesehen wird die Konkurrenz zwischen den beiden möglichen Reaktionswegen mit der Frage entschieden, ob die Entladung eines weiteren Protons in unmittelbarer Nachbarschaft eines adsorbierten H -Atoms unter sofortiger Bildung eines H_2 -Moleküls bevorzugt ist oder ob diese leichter an einem unbesetzten Adsorptionsplatz erfolgt und die Molekülbildung dann schneller über den Umweg der Rekombination verläuft.

Für einen Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten muß man die Aktivierungsenergien und Wahrscheinlichkeitsfaktoren der einzelnen Reaktionen abzuschätzen suchen. Wir wollen uns dazu der quasi-thermodynamischen Vorstellungen bedienen, die in der statistischen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit entwickelt worden sind¹². Zur besseren Vergleichbarkeit der Ausgangs- und Endzustände formulieren wir die drei Reaktionen in der folgenden, durch das obige Reaktionsschema nahegelegten Weise:



Die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeiten lauten in der Formulierung der statistischen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit¹²:

$$v_V = k_V \cdot (1 - q) \cdot c'_{H^+} \quad \text{mit: } k_V = \frac{kT}{h} e^{-\frac{g_V^\ddagger}{RT}} \quad (1)$$

$$v_T = k_T \cdot q^2 \cdot c_{H, \max} \quad \text{mit: } k_T \approx 2 \frac{kT}{h} e^{-\frac{g_T^\ddagger}{RT}} \quad (2)$$

$$v_H = k_H \cdot q \cdot c'_{H^+} \quad \text{mit: } k_H = \frac{kT}{h} e^{-\frac{g_H^\ddagger}{RT}} \quad (3)$$

Darin ist q der Bedeckungsgrad mit adsorbiertem Wasserstoff: $q = \frac{c_H}{c_{H, \max}}$. g^\ddagger bedeutet den Unterschied der freien Energie des aktivierten Reaktionskomplexes gegenüber den Ausgangszuständen der Reaktionspartner unter Standardbedingungen, wobei in der üblichen Weise das Entropieglied abgezogen sei,

¹² J. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING, "Absolute Theory of Rate Processes" New York 1941. G. E. KIMBALL, J. chem. Physics 6 (1938) 447; J. GLASSTONE, K. J. LAIDLER und H. EYRING, J. chem. Physics 6 (1938) 398.

das von der Bewegungsmöglichkeit in Richtung der Reaktionskoordinate herührt. Als Standardzustand wird die Konzentration 1 Mol/cm² gewählt. Zur Umrechnung der Volumenkonzentration des H⁺-Ions c_{H^+} aus der Einheit Mol/l auf die gewählte Flächenkonzentration c'_{H^+} wird angenommen, daß $c'_{H^+} = 10^{-11} \cdot c_{H^+}$ ist, d. h. der Stoffmenge in einer Schicht von 1 cm² Grundfläche und 10⁻⁸ cm Dicke entspricht. Die allgemeine Benutzung von Flächenkonzentrationen ist zweckmäßig, weil dadurch die Geschwindigkeitskonstanten dimensionsgleich werden. Bei der Formulierung der Geschwindigkeit für die TAFELsche Reaktion sind wir dem Vorgehen von SALZBERG und SCHULDINER gefolgt¹³.

Die zu den drei aufgeführten Reaktionen gehörigen Rückreaktionen sollen nicht diskutiert werden. Ihre Geschwindigkeit ergäbe sich sinngemäß aus der nachfolgenden Analyse. Sie spielen jedoch im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt selten eine Rolle, weil die kathodische Wasserstoffabscheidung im allgemeinen eine sehr irreversible Reaktion ist. Ihre Berücksichtigung würde diese grobe Analyse unnötig komplizieren.

Der Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten erfordert eine Abschätzung der freien Aktivierungsenergien unter den gewählten Standardbedingungen. Eine solche Abschätzung soll im nächsten Abschnitt vorgenommen werden.

Abschätzung der freien Aktivierungsenergien

Man erhält die Aktivierungsenergien allgemein durch Konstruktion eines Diagramms für die Gesamt-Energie der Reaktionspartner beim Durchlaufen des Reaktionsweges. Durchlaufen des Reaktionsweges bedeutet für die VOLMER- und die HORIUTI-Reaktion: Übertritt eines Protons aus der Grenzschicht der Elektrolytlösung durch die elektrische Doppelschicht hindurch an einen entsprechenden Adsorptionsplatz auf der Metalloberfläche. Für die TAFEL-Reaktion bedeutet es das Zusammentreten zweier H-Atome von benachbarten Adsorptionsplätzen zu einem H₂-Molekül.

Wir wollen hier in der Weise vorgehen, daß wir direkt den Verlauf der freien Energie beim Übergang eines Protons, bzw. eines H-Atoms abzuschätzen suchen. Dazu brauchen wir zunächst die freie Energie der stabilen Ausgangs- oder Endzustände, zwischen denen die Übergänge erfolgen. Das sind nach Gleichung (Ia—IIIa) die Zustände:



¹³ H. W. SALZBERG und S. SCHULDINER, J. chem. Physics **22** (1954) 1774.

Die Bindungsenthalpie eines gelösten H -Atoms kann nur sehr klein sein. PLATZMANN und FRANCK¹⁹ nehmen eine Abschätzung der Hydratationsenergie für Halogenatome in der Weise vor, daß sie dafür die Hälfte der Hydratationsenergie des Halogen-Moleküls einsetzen, weil die Bindung in beiden Fällen vorwiegend durch VAN DER WAALSsche Kräfte erfolgt. Geht man hier analog vor, so erhält man eine Bindungsenergie in der Größenordnung von 1 Kcal. Hinzu kommt bei diesem Übergang ein Entropiezuwachs, der auf die größeren Translationsmöglichkeiten zurückzuführen ist. Wir wollen annehmen, daß sich 0g_4 von 0g_2 etwa um den Betrag: $-(10 \text{ Kcal} - h_{ad})$ unterscheidet. Man erhält damit:

$$^0g_4 \approx 119 \text{ Kcal} + h_{ad}.$$

Auch der Verlauf dieser Energiekurve in Anhängigkeit von h_{ad} ist in Abb. 1 eingetragen.

Von diesen Werten ausgehend ist nun in Abb. 2 der Verlauf der freien Energie für den Übergang eines Protons zur Elektrode, bzw. eines H -Atoms in die Lösung in grober Näherung konstruiert worden. Die Verhältnisse bei verschiedenen Werten der Adsorptionseenthalpie sind einander gegenübergestellt. Die Aktivierungsenergie der VOLMER- bzw. HORIUTI-Reaktion, die sich aus dem Schnittpunkt der korrespondierenden Energiekurven ergibt, wird durch Resonanz zwischen den Zuständen gleicher Energie vermindert, wie in der Abbildung durch Abrundung der Übergangskurven angedeutet ist. Die Konstruktion dieser Kurven ist zwar sehr qualitativ, zeigt aber deutlich den Gang, der für die Aktivierungsenergien als Funktion der Adsorptionsenergie zu erwarten ist. Während die freie Aktivierungsenergie der VOLMER-Reaktion: $^0g_H^\ddagger$ mit wachsender Adsorptionsenergie abnimmt, wächst die freie Aktivierungsenergie der HORIUTI-Reaktion: $^0g_H^\ddagger$ etwa in gleichem Maße. Aus dieser Abschätzung ergibt sich der in Abb. 3 eingezeichnete Verlauf der freien Aktivierungsenergien für diese Reaktionen.

Zur vollständigen Diskussion des Reaktionsmechanismus fehlt noch eine Abschätzung der freien Aktivierungsenergie für die TAFEL-Reaktion: $^0g_T^\ddagger$. Dazu soll uns folgende Überlegung verhelfen.

Die energetischen Ausgangszustände für diese Reaktion sind 0g_3 und 0g_2 . Bei großer Adsorptionsenergie, d. h. $^0g_3 > ^0g_2$ muß die Aktivierungsenergie $^0g_T^\ddagger$ mindestens so groß sein wie die Differenz $^0g_3 - ^0g_2$. Sie sollte diesem Grenzwert für sehr großes $|h_{ad}|$ zustreben. Bei kleiner Adsorptionsenergie wird die Tendenz zur Molekülbildung sehr groß und die

¹⁹ R. PLATZMANN und J. FRANCK, L. Farkas Memorial Vol., Research Council of Israel, Jerusalem 1952, p. 21.

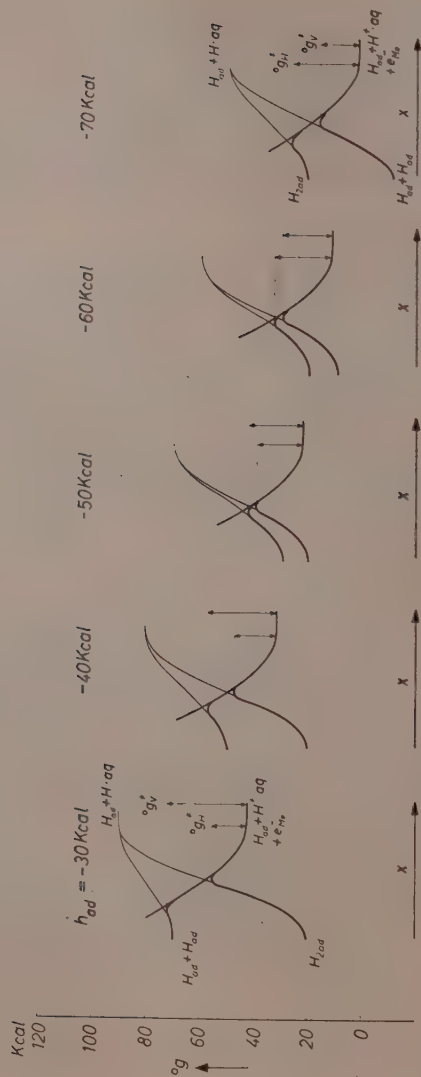


Abb. 2. Konstruktion des Verlaufs der freien Energie für den Ionendurchtritt in der VOLMER- und der HORIUTI-Reaktion

stand, daß sich die freie Energie dieser Zustände sehr unterschiedlich mit der Adsorptionseenthalpie ändert.

Wir gehen nun weiter zur Abschätzung der Aktivierungsenergien.

VOLMER- und HORIUTI-Reaktion bestehen in einem Übergang von Protonen aus der Bindung an die Lösungsmittelmoleküle in die Adsorptionsbindung am Metall. Auf diesem Wege erfolgt in einer mittleren

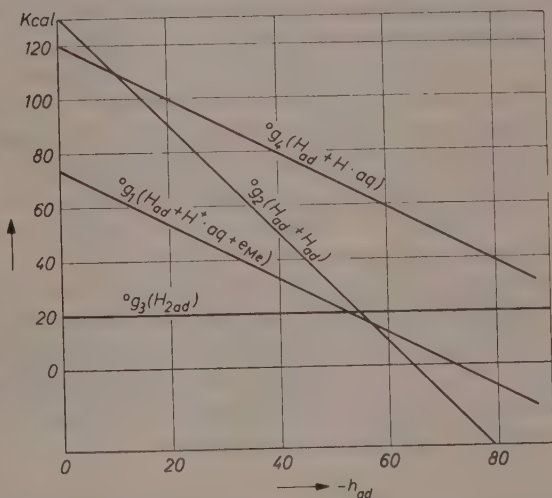


Abb. 1. Verlauf des Standard-Wertes der freien Energie in Abhängigkeit von der Adsorptionseenthalpie

Lage die Aufnahme des Elektrons. Diese Stelle wird dadurch gekennzeichnet sein, daß sich dort die Energiekurven für den Übergang eines Protons und eines H -Atoms durch die elektrische Doppelschicht gerade überschneiden. Wir können deshalb die freie Aktivierungsenergie dieser beiden Reaktionen in der Weise abschätzen, daß wir die freie Energie für den Übergang eines Protons ohne Aufnahme eines Elektrons vergleichen mit der freien Energie für die Ablösung eines H -Atoms vom Metall unter Mitnahme des Elektrons. Im ersteren Fall entsteht ein adsorbiertes H^+ ohne Bindung durch ein Elektron bzw. ein adsorbiertes H_2^+ , im anderen Falle ein gelöstes H -Atom. Die freie Energie für den Übergang in diese „angeregten“ Zustände am Metall, bzw. in der Lösung müssen wir noch abschätzen.

Der Energieverlauf für den Eintritt eines Protons in die elektrische Doppelschicht wird anfangs im wesentlichen durch die Bindungskräfte an die Molekeln der Bindungspartner in der Lösung bestimmt. Hinzu kommt die Wirkung des unbekannten elektrischen Feldes in der Doppelschicht. Die spezifischen Bindungskräfte am Metall werden erst später zur Geltung kommen, und dabei sollten sich erhebliche Unterschiede ergeben, je nach dem, ob das Proton sich unmittelbar neben einem bereits besetzten Adsorptionsplatz (HORIUTI-Reaktion) oder vor einem freien Adsorptionsplatz befindet. Wir wollen jedoch annehmen, daß diese Aufspaltung des Energieverlaufs für den Protonenübergang vernachlässigt werden kann, solange noch nicht der Elektronen-Übergang mit Herstellung einer atomaren Bindung erfolgt ist. Unter dieser Voraussetzung können wir die freie Energie für die Ablösung des Protons von der Lösungsseite annähernd durch eine einzige Kurve darstellen, die anfangs etwa die Gestalt einer Morsekurve haben sollte¹⁶.

Bei der Ablösung des H -Atoms vom Metall ist die Lage umgekehrt. Hier gehen wir von zwei Zuständen unterschiedlicher Energie aus ($H_{ad} + H_{ad}$ und H_{2ad}), um in der Lösung den gleichen Zustand eines solvatisierten H -Atoms zu erreichen, dessen Energie unabhängig vom Ausgangspunkt sein muß. Die freie Energie 0g_4 dieses Zustandes: $H_{ad} + H \cdot aq$ müssen wir noch abschätzen.

¹⁶ Diese Annahme bringt allerdings eine erhebliche Unsicherheit in unsere Abschätzung. Damit werden einige individuelle Faktoren unberücksichtigt gelassen, von denen besonders der folgende einen beträchtlichen Einfluß haben sollte. Der Energieverlauf beim Eintritt des Protons in die Doppelschicht muß erheblich vom Verlauf des elektrischen Feldes, d. h. vom Aufbau der Doppelschicht abhängen. Einen Hinweis auf den Feldverlauf in der Doppelschicht gibt die Lage des Ladungs-Nullpunktes (LIPPMANN-Potential nach STREHLOW¹⁷), wobei allerdings über die Größe der Dipol-Felder noch nichts gesagt werden kann. Nun liegen die LIPPMANN-Potentiale einer größeren Zahl von Metallen relativ nahe beieinander¹⁸. Der Einfluß des Feldverlaufes in der Doppelschicht auf die Aktivierungsenergien von VOLMER- und HORIUTI-Reaktion ist zwar sicher nicht unerheblich und muß für das Verständnis von Feinheiten berücksichtigt werden, sollte aber doch gegenüber dem Einfluß der Adsorptionsenergie zurücktreten. Außerdem werden VOLMER- und HORIUTI-Reaktion in annähernd gleicher Weise von diesem Faktor beeinflusst, so daß eine größere Unsicherheit nun hinsichtlich der Relation zur TAFEL-Reaktion verbleibt.

¹⁷ H. OEL und H. STREHLOW, Z. physik. Chem. Neue Folge 1 (1954) 241.

¹⁸ A. FRUMKIN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955)

Der Reaktionsweg verläuft jeweils über die schnellere der beiden Folgereaktionen. Nach unserer Abschätzung ist, wie man auf Abb. 4 sieht, bei der gewählten Stromdichte meist die HORIUTI-Reaktion bevorzugt. Mit Sicherheit wird dies bei kleinerer oder sehr großer Adsorptionsenergie der Wirklichkeit entsprechen. Im Bereich mittlerer

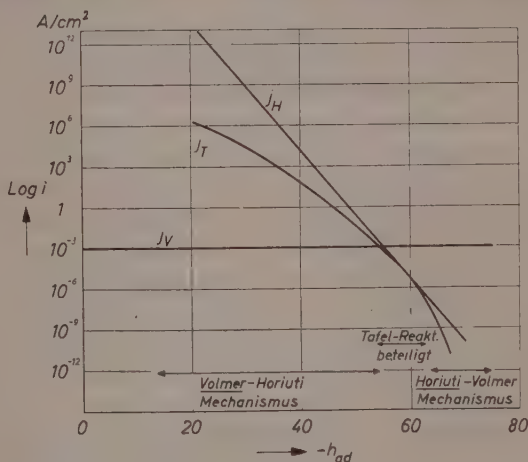


Abb. 4. Vergleich der Teilreaktionsgeschwindigkeiten bei einer Stromdichte der VOLMER-Reaktion von ca. 1 mA/cm²

Adsorptionsenergie genügt dagegen eine kleine Verschiebung der Aktivierungsenergien relativ zur Rekombinations-Reaktion, um die Verhältnisse umzukehren. Bei der Ungenauigkeit unserer Abschätzung ist hier eine Beteiligung oder auch eine Bevorzugung der TAFEL-Reaktion durchaus möglich.

Die Bevorzugung des VOLMER-HORIUTI-Mechanismus gilt vor allem für das Gebiet mit kleiner Adsorptionsenthalpie, links von dem Schnittpunkt der Kurven 0g_V und 0g_H , bzw. j_V und j_H : mit den hier benutzten Zahlenwerten also für $-h_{ad} = 55$ Kcal. Dort ist die VOLMER-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend.

Der in Abb. 4 angegebene Verlauf der Teilstromstärken enthält noch nicht die Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad. Der stationäre Zustand stellt sich aber gerade durch Annahme eines bestimmten Bedeckungsgrades ein, bei dem die Stationaritätsbedingung

$$j_V = j_H + j_T$$

erreicht wird²¹. Dies bedeutet bei geschwindigkeitsbestimmender VOLMER-Reaktion, daß der Bedeckungsgrad sehr klein bleibt. Wegen der quadratischen Abhängigkeit der TAFEL-Reaktion von q wird diese dadurch wesentlich stärker beeinträchtigt als die HORIUTI-Reaktion und kann dann praktisch keine Rolle spielen.

Jenseits des Schnittpunktes der Kurven j_V und j_H fällt dieses Argument fort. Hier ist die VOLMER-Reaktion nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend und die Stationaritätsbedingung wird durch den Übergang zu einem großen Bedeckungsgrad erfüllt. Dort tritt also die Konkurrenz zwischen TAFEL- und HORIUTI-Reaktion voll in Erscheinung. In diesem Gebiet reicht unsere vereinfachte Analyse zu einer detaillierten Diskussion, d. h. zu einer Abschätzung der Relation zwischen TAFEL- und HORIUTI-Reaktion, nicht mehr aus. Insbesondere kann man bei hoher Adsorptionsenergie die Rückreaktion in der VOLMER-Reaktion nicht mehr vernachlässigen. Zugleich läßt sich auch der vereinfachte Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und Reaktionsgeschwindigkeit in den Gleichungen 1–3 nicht mehr aufrechterhalten, welcher der Annahme einer Langmuir-Isotherme für die Adsorption entspricht. Man muß in diesem Gebiet die Unterschiede der Adsorptionsbindung an verschiedenen Teilen der Metalloberfläche berücksichtigen und Aktivitäten an Stelle von Konzentrationen benutzen.

Im Extremfall, bei Einstellung eines reversiblen Gleichgewichtszustandes in der VOLMER-Reaktion, kehrt sich sogar die Relation in der Potentialabhängigkeit von HORIUTI-Reaktion und TAFEL-Reaktion für den stationären Zustand um. Die starke Erhöhung der Aktivität adsorbierter H -Atome mit steigender Überspannung, die sich infolge der großen Geschwindigkeit der VOLMER-Reaktion einstellt, bewirkt in diesem Falle einen stärkeren Anstieg der Geschwindigkeit der TAFEL-Reaktion als der HORIUTI-Reaktion. Das kommt durch die quadratische Abhängigkeit der TAFEL-Reaktion von der H -Aktivität zustande²².

Trotzdem läßt sich die Aussage aufrechterhalten, daß bei sehr großer Adsorptionsenergie die HORIUTI-Reaktion wieder der bevorzugte Schritt für die Molekülbildung sein sollte, diesmal gerade bei kleineren Überspannungen. Eine Mitwirkung der TAFEL-Reaktion ist nur in einem relativ kleinen Bereich der Adsorptionsenthalpie rechts

²¹ Vgl. H. GERISCHER und W. MEHL: l. c.⁹.

²² Vgl. R. PARSONS l. c.¹⁰.

Aktivierungsenergie entsprechend klein. Dann muß praktisch die Oberflächendiffusion geschwindigkeitsbestimmend für die TAFEL-Reaktion werden. Als Maximalwert darf man daher unter diesen Bedingungen die Aktivierungsenergie für die Oberflächendiffusion erwarten. Nach Abschätzungen von LENNARD-JONES²⁰ beträgt die Aktivierungsenergie für Oberflächendiffusion ca. $\frac{1}{4}$ der Bindungsenergie für die Adsorption. Die freie Aktivierungsenergie wird durch den größeren

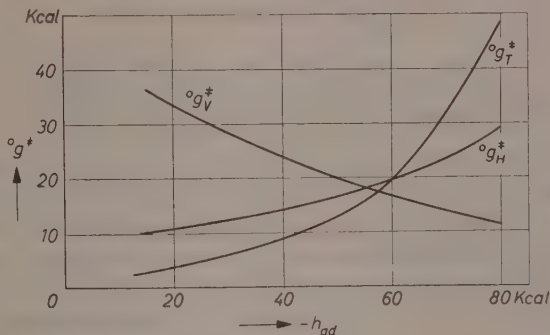


Abb. 3. Freie Aktivierungsenergie der drei Teilreaktionen in Abhängigkeit von der Adsorptionseenthalpie

Entropiefaktor noch etwas kleiner sein. Wir wollen als Grenzwert für sehr kleine h_{ad} annehmen: $^{\circ}g_T^* \approx -\frac{h_{ad}}{5}$. Zwischen diesen beiden Grenzfällen muß im Bereich mittlerer Adsorptionsenergie ein stetiger Übergang erfolgen, wie es etwa in Abb. 3 eingezeichnet ist. Der Verlauf dieser Kurve ist natürlich sehr unsicher. Zudem werden sich gerade in der Rekombinationsreaktion individuelle Faktoren, wie z. B. die Atomabstände im Metallgitter, Gitterstruktur u. ä., besonders stark bemerkbar machen. Diese Unsicherheit in der Relation zu den beiden anderen Reaktionen, die noch durch die Nichtberücksichtigung der elektrischen Feldwirkungen verstärkt wird, müssen wir bei der Diskussion dieser Abschätzung beachten.

Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionsmechanismus

Setzen wir die oben abgeschätzten freien Aktivierungsenergien in die Gleichungen (1 bis 3) ein, so erhalten wir die Geschwindigkeit der

²⁰ J. E. LENNARD-JONES, Trans. Faraday Soc. 28 (1932) 333.

Teilreaktionen beim Gleichgewichtspotential. Da wir die Rückreaktionen zur Vereinfachung nicht diskutiert haben, kann unsere Betrachtung aber nur für den Bereich größerer Überspannung gelten.

Eine Potentialänderung beeinflusst die Geschwindigkeit der VOLMER- und HORIUTI-Reaktion in bekannter Weise durch Änderung der freien Aktivierungsenergie^{1, 12}:

$$g_V^\ddagger = {}^0g_V^\ddagger + \beta_V \mathfrak{F} \cdot \eta$$

$$g_H^\ddagger = {}^0g_H^\ddagger + \beta_H \cdot \mathfrak{F} \cdot \eta$$

mit $\eta = \varepsilon - \varepsilon_0 =$ Überspannung; $\mathfrak{F} =$ FARADAY-Konstante;
 $\beta =$ Durchtrittsfaktor für die betreffende Reaktion: $0 < \beta < 1$.

Die Gesamtreaktion kann nur dann mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen, wenn die VOLMER-Reaktion hinreichende Geschwindigkeit besitzt. Das erreicht man bei zu großem ${}^0g_V^\ddagger$ durch Anlegen einer ausreichenden, negativen Spannung ε . Wir wollen den Reaktionsmechanismus diskutieren, der bei einer gut meßbaren Reaktionsgeschwindigkeit: $j \approx 1$ mA/cm² zu erwarten ist. Die Geschwindigkeit der VOLMER-Reaktion muß dazu mindestens die Hälfte dieses Wertes betragen. Eine zahlenmäßige Durchrechnung ergibt folgende Werte für die Teilströme (mit $c_{H^+} = 1$ Mol/l und $T = 25^\circ \text{C}$).

$$j_V = \mathfrak{F} \cdot v_V = 6 \cdot 10^6 \cdot (1 - q) \exp - \left(\frac{{}^0g_V^\ddagger + \beta_V \cdot \mathfrak{F} \cdot \eta}{RT} \right) \text{A/cm}^2$$

$$j_H = \mathfrak{F} \cdot v_H = 6 \cdot 10^6 \cdot q \cdot \exp - \left(\frac{{}^0g_H^\ddagger + \beta_H \cdot \mathfrak{F} \cdot \eta}{RT} \right) \text{A/cm}^2$$

$$j_T = 2 \mathfrak{F} \cdot v_T = 1,2 \cdot 10^9 \cdot q^2 \cdot \exp - \left(\frac{{}^0g_H^\ddagger}{RT} \right) \text{A/cm}^2.$$

Die Geschwindigkeit der VOLMER-Reaktion erreicht 1 mA/cm² etwa bei einer freien Aktivierungsenergie g_V^\ddagger von 14 Kcal. Wir wollen annehmen, daß jeweils die Überspannung angelegt sei, die das bewirkt, d. h. $-\eta \approx \frac{{}^0g_V^\ddagger - 14}{\beta_V \cdot 23} < \text{Volt}$. Diese Überspannung ändert gleichzeitig die Aktivierungsenergie der HORIUTI-Reaktion nicht aber die Aktivierungsenergie der TAFEL-Reaktion. In Abb. 4 werden die Geschwindigkeiten der 3 Teilreaktionen unter dieser Bedingung miteinander verglichen. Dabei gelten die Werte für die VOLMER-Reaktion bei $q = 0$ für die anderen beiden Reaktionen bei $q = 1$. Ferner ist angenommen daß $\beta_V = \beta_H = 0,5$ ist.

neben dem kritischen Wert von $-h_{ad}$ zu erwarten²³, von dem ab nicht mehr die VOLMER-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Unsere sehr vereinfachte Analyse hat damit ergeben, daß bei kleiner Adsorptionsenergie und normalen Stromdichten stets der VOLMER-HORIUTI-Mechanismus vorliegen sollte. Bei extrem kleinen Stromdichten, die häufig kaum noch definiert erreichbar sein werden, muß allerdings auch hier ein Übergang zum VOLMER-TAFEL-Mechanismus erfolgen²⁴. Denn beim Gleichgewichtspotential verläuft die Rekombination schneller, wie man in Abb. 4 sieht. Geschwindigkeitsbestimmend ist in diesem Bereich stets die VOLMER-Reaktion.

Bei mittlerer Adsorptionsenergie ist es nicht möglich den Mechanismus genau vorherzusagen. Geschwindigkeitsbestimmend wird oberhalb einer bestimmten kritischen Adsorptionsenergie die schnellere der beiden Folge-Reaktionen. Das Verhältnis zwischen TAFEL-Reaktion und HORIUTI-Reaktion hängt hier von schwer faßbaren, individuellen Faktoren ab, die in dieser Analyse nicht berücksichtigt werden konnten.

Bei sehr hoher Adsorptionsenergie muß wieder der VOLMER-HORIUTI-Mechanismus bevorzugt werden, wobei jetzt die HORIUTI-Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, wenn nicht noch andere, hier nicht betrachtete Reaktionsschritte wie Desorption oder Abtransport von H_2 die Geschwindigkeit zusätzlich begrenzen.

Diese theoretischen Folgerungen passen zu unseren eigenen, bisher vorliegenden experimentellen Erfahrungen⁹. Die Adsorptionsenergie der H -Atome an den Metallen Kupfer und Silber muß ganz in der Nähe des kritischen Wertes liegen, bei dem die Überschneidung der Aktivierungsenergien von VOLMER-Reaktion und HORIUTI-Reaktion erfolgt. Man darf daraus schließen, daß zumindest alle Metalle mit größerer Hemmung der Wasserstoffabscheidung bei normalen Stromdichten dem VOLMER-HORIUTI-Mechanismus folgen werden.

Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

²³ in dem allerdings gerade eine Reihe wichtiger Metalle zu liegen scheinen (etwa Fe und Ni).

²⁴ Die auf Gleichgewichtsnähe beschränkte Methode, den Reaktionsmechanismus mit Hilfe des sog. stöchiometrischen Faktors zu bestimmen²⁵, besagt daher noch nichts über den Reaktionsweg bei größeren Überspannungen!

²⁵ J. HORIUTI, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ. **1** (1948) 8; J. O'M. BOCKRIS and E. C. POTTER, J. Electrochem. Soc. **99** (1952) 169; J. chem. Physics **20** (1952) 614.

Messungen zum Problem des Grenzverlaufes der Aktivitätskoeffizienten

Von

H. RÖCK und G. SCHNEIDER

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. 3. 56)

Zusammenfassung

Es wurden Aktivitätskoeffizienten im System Cyclohexan-Anilin bei kleinen Cyclohexankonzentrationen gemessen. Die Meßwerte stimmen innerhalb der jeweiligen Fehlergrenzen mit denen von EBERT, TSCHAMLER und KOHLER¹ überein; sie führen jedoch nicht zur Annahme eines Wertes $\lim_{\xi_1 \rightarrow 0} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \xi_1} = 0$. Die eigenen Kurven lassen innerhalb der Meßgenauigkeit auf endliche Grenzwerte im untersuchten Konzentrationsbereich von 0,5 bis 5,0 Mol% zwischen 0° und 85°C schließen.

Für die Güte der hier mitgeteilten Messungen spricht die Übereinstimmung der Ergebnisse bei höheren Konzentrationen und Temperaturen mit angeführten und von E. JUNG²² gemessenen Werten. Die aus der Temperaturabhängigkeit von $\ln \gamma_1$ berechneten partiellen molaren Mischwärmen stimmen gut mit direkten Messungen der Mischwärme überein.

Abkürzungen

- P Totaldruck über den Mischungen in den *Hg*-Manometern in Torr.
 p_{01} Dampfdruck des reinen Cyclohexans bei der Temperatur T in Torr.
 p_{02} Dampfdruck des reinen Anilins bei der Temperatur T in Torr.
 ξ_1 Molenbruch des Cyclohexans in der flüssigen Phase.
 ξ_2 Molenbruch des Anilins in der flüssigen Phase.

$$\xi_{10} = \frac{n_{10}}{n_{10} + n_{20}}$$

V_{MK} Volumen des Meßkolbens in cm³.

V_{frei} freies Volumen im Manometer über der Mischung in cm³.

n_{10} im Meßkolben abgemessene Cyclohexanmenge in Mol.

n_{20} aus der Auswaage errechnete Anilinmenge in Mol.

¹ L. EBERT, H. TSCHAMLER und F. KOHLER, *Mh. Chem.* 82 (1951) 63.

- n_{D_1} Cyclohexanmenge im Dampf bei der Temperatur T in Mol.
 γ_1 Aktivitätskoeffizient des Cyclohexans in der flüssigen Phase bei der Temperatur T .
 B_1 2. Virialkoeffizient des Cyclohexans nach REDLICH bei der Temperatur T .
 V_{01} Molvolumen des Cyclohexans bei der Temperatur T .
 Δh_1 partielle, molare Mischungsenthalpie des Cyclohexans mit Anilin in cal/Mol.

1. Einleitung

In der vorliegenden Arbeit werden Messungen der Totaldampfdrucke binärer Mischungen von Anilin und Cyclohexan im Konzentrationsgebiet zwischen 0,5 und 5,0 Mol% Cyclohexan zwischen 0° und 80°C (mit einzelnen Meßdaten bei -20, -10, 85°C) mitgeteilt. Die Messungen dienen der Ermittlung des Grenzverlaufes der Aktivitätskoeffizienten von Cyclohexan. Vor allem sollte eine zuverlässige Aussage über die Grenzneigung der Kurve $\ln \gamma_1 = f(\xi_1)$ (γ_1 = Aktivitätskoeffizient, ξ_1 = Molenbruch der leichter siedenden Komponente) ermöglicht werden. Bei der Auswertung der Ergebnisse wurden die Realgaskorrekturen berücksichtigt.

Auf die Möglichkeit eines solchen Grenzverlaufes für die leichterflüchtige Komponente mit

$$\lim_{\xi_1 \rightarrow 0} \frac{d \ln \gamma_1}{d \xi_1} = 0$$

hatten L. EBERT, H. TSCHAMLER und F. KOHLER¹ hingewiesen anhand von statischen Totaldruckmessungen bei den binären Systemen Methylcyclohexan-Chlorex, n-Hexan-Anilin und besonders an dem obengenannten System Cyclohexan-Anilin.

G. SCATCHARD² äußerte 1952 Zweifel an der Richtigkeit der Ergebnisse dieser Autoren und schlug eine Nachprüfung und Berücksichtigung der Realgaskorrekturen vor.

Wie auch SCATCHARD betont, wäre ein solches Grenzverhalten der Kurve $\ln \gamma_1 = f(\xi_1)$ im Hinblick auf statistische Überlegungen überraschend; er erwähnt, daß die viel genauere kryoskopische Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten meistens endliche Grenzneigungen bis zu viel tieferen Konzentrationen als den von den Autoren¹ gemessenen ergeben.

² G. SCATCHARD, Ann. Rev. of Phys. Chem. 3 (1952) 267.

Eine zuverlässige experimentelle Aussage über die Grenzneigung der Kurve $\ln \gamma_1 = f(\xi_1)$ ist schwierig. Eigene Messungen wurden durchgeführt an den Systemen Cyclohexan-Anilin, n-Heptan-Anilin, Methylcyclohexan-Anilin und Wasser-Anilin für geringe Anilinkonzentrationen nach der dynamischen Methode^{4, 6} sowie an dem System Anilin-Wasser bei geringen Wasserkonzentrationen nach der statischen Methode⁵. Ein Nullwerden der Grenzneigung innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches konnte bei keinem System festgestellt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, die bisherigen Messungen auf die anilinreiche Seite des Systems Cyclohexan-Anilin auszudehnen.

Die Autoren^{1, 21} hatten Totaldruckmessungen bei 15, 25 und 40°C mit Cyclohexankonzentrationen zwischen $\sim 0,8$ und 8,0 Mol% durchgeführt. Die Druckmessung erfolgte in einem Hg- bzw. einem Übersetzungsmanometer, die Konzentrationsbestimmung (auch bei den kleinsten Cyclohexangehalten) über den Brechungsindex der Mischung. Dieses Vorgehen führt zu großen Fehlern bei der Konzentrationsbestimmung. In Abb. 5a sind die Meßwerte der Autoren¹ mit dem von ihnen gewählten Kurvenverlauf eingezeichnet; da numerische Angaben fehlen, wurde die graphische Auftragung der Autoren¹ photographisch kopiert und vergrößert. Die nach den Fehlerangaben der Autoren¹ berechneten Fehlergrenzen sind ebenfalls eingetragen. Eine zuverlässige Aussage über die Grenzneigung ist kaum möglich. Bei der Lage der Meßpunkte erscheint die geradlinige Verlängerung der Kurve für kleine Cyclohexankonzentrationen als geeignete Mittelung.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Erzielung der notwendigen höheren Genauigkeit besonders bei der Konzentrationsbestimmung das schon früher⁵ benutzte Verfahren angewandt. Es handelt sich hierbei um statische Totaldampfdruckmessungen in kleinen abgeschmolzenen Hg-Manometern; die Konzentrationsbestimmung erfolgt durch volumetrische Abmessung der Cyclohexanmenge in der Gasphase; die Anilinmenge wird durch Wägung ermittelt.

2. Apparatur

Mit Rücksicht auf den hohen Dampfdruck des Cyclohexans und die gute Löslichkeit von Fett darin wurden in der Hochvakuumapparatur

³ L. EBERT und F. KOHLER, Mh. Chem. 84 (1953) 181.

⁴ H. RÖCK, Dissertation, Göttingen 1955.

⁵ H. RÖCK, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59 (1955) 998.

(Abb. 1) weder Hähne noch Schliffe eingebaut. Die Hähne wurden durch Quecksilberventile ersetzt, deren Bau und Bedienung aus Abb. 2 ersichtlich sind. Abb. 3 zeigt die benutzten Quecksilbermanometer^{5, 7}.

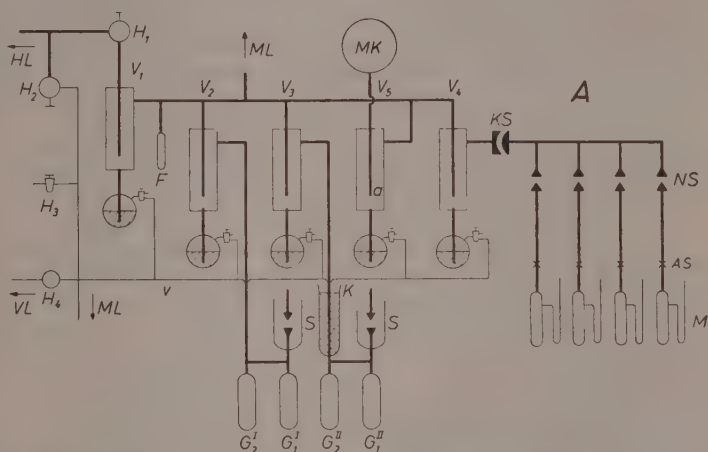


Abb. 1. Apparatur. — Zeichenerklärung: V_{1-5} Quecksilberventile (vgl. Abb. 2); MK Meßkolben; G Gefäße; A Abfüllteil; K Kühlmantel; M Manometer (vgl. Abb. 3); T Hg Tropfen zum Rühren; F Ausfrierfalle; HL Hochvakuumleitung; VL Vorvakuumleitung (Wasserstrahlpumpe); V Leitung, die die Patenthähne der Hg Ventile und des McLeods untereinander und mit der VL verbindet; $H_{1,2}$ Hochvakuumwinkelhähne; $H_{3,4}$ gewöhnliche Vakuumhähne; KS Kugelschliff (35); NS Normalschliffe (14,5); S Schliffe mit Hg Dichtung (NS 14,5); Ph sogenannte Patenthähne; ML McLeod; AS Abschmelzstelle. Alle Maße in Millimeter.

Die Verwendung von Schliffen am Abfüllteil war zur Füllung der Manometer mit Hg direkt an der Apparatur notwendig. Eine merkliche Absorption von Cyclohexan durch das Fett ist nicht zu befürchten, da es nur einmal beim Ausströmen aus dem Meßkolben MK in das mit flüssiger Luft gekühlte Manometergefäß mit Fett in Berührung kommt, wobei höchstens für Sekunden Drucke von maximal 2–4 Torr entstehen.

Die Verwendung der Hg -Ventile erschwert die Durchführung der Messungen etwas, da die Apparatur nur als Ganzes evakuiert oder auf

⁶ H. RÖCK und L. SIEG, Z. physik. Chem. Neue Folge 3 (1955) 355.

⁷ H. RÖCK, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 242.

Atmosphärendruck gebracht werden kann und die *Hg*-Ventile nur bei etwa gleichem Druck auf beiden Seiten geöffnet werden können. Sie ist aber zur Gewährleistung der Dichtigkeit der Apparatur und zur Vermeidung von Absorption der Dämpfe durch das Hahnfett unerlässlich.

Das Evakuieren erfolgt durch die Hauptleitung mit der Ölpumpe nach Öffnen der Hähne H_1 , H_2 und aller Patenthähne der *Hg*-Ventile und des McLeods zur Vorvakuumleitung. Hähne H_3 und H_4 bleiben

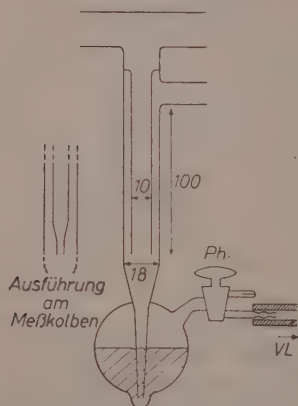


Abb. 2. Quecksilberventil
(Zeichenerklärung unter Abb. 1).

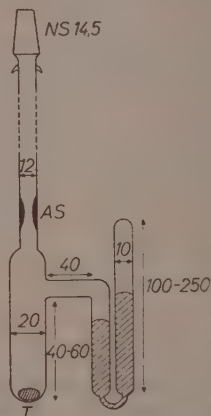


Abb. 3. Manometergefäß
(Zeichenerklärung unter Abb. 1).

geschlossen. Vor dem Evakuieren auf Hochvakuum werden alle geöffneten Hähne außer H_1 geschlossen. Das Öffnen der Apparatur wird entsprechend durchgeführt.

Das Volumen des Meßkolbens mit Ansatzrohr (bis a) wurde aus dem Gewicht des mit Wasser gefüllten Kolbens errechnet. Pro Ansatz können 4, evtl. beliebig mehr, Manometer gefüllt werden.

3. Meßvorgang und Meßgenauigkeit

Das in einer Hilfsapparatur vordestillierte, völlig farblose Anilin ($\sim 50 \text{ cm}^3$; bei 50 Torr in einer Kolonne mit 15 theoretischen Böden rektifiziert. $Fp = -6,10^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,5862$) wurde in Gefäß G_1^{II} , das Cyclohexan ($\sim 10 \text{ cm}^3$; in einer Kolonne mit 75 theoretischen Böden rektifiziert, $2 \times$ kristallisiert; $Fp = +6,55^\circ$; $n_D^{20} = 1,4263$) in Gefäß G_1^I eingesetzt und mit Kohlensäure Methanol-Kältebädern eingefroren; dabei wurden die Ventile V_2 und V_3 vorübergehend geschlossen. Dann wurde, wie oben beschrieben, mit der Ölpumpe rasch

evakuiert, und die Ventile V_1 und V_3 wurden schnell geschlossen. Ein Übersublimieren der Substanzen ineinander war nicht zu befürchten, da die Verbindung zwischen den beiden Stoffen nur von kurzer Dauer war und nicht bei Hochvakuum, sondern bei Drucken von einigen Torr (Luftdruck) stattfand und da die Dampfdrucke der Substanzen bei -80°C genügend klein sind.

Eventuell einkondensiertes Wasser aus der Luft hat einen sehr hohen Aktivitätskoeffizienten und destillierte beim Entgasen bevorzugt ab.

Zum Füllen der Manometer (gereinigt mit verd. Flußsäure) mit Quecksilber wurden Manometer und Quecksilber unter Klopfen mehrmals im Hochvakuum ausgeheizt, wobei der Abfüllteil um den Kugelschliff KS (ein Kegelschliff bewährte sich nicht) in waagerechte Lage hochgeklappt war. Durch Drehen der Manometer um die Normalschliffe NS ließ man das Quecksilber in die Schenkel laufen, wobei ein Tropfen zum späteren Rühren der Mischung im Manometergefäß zurückgelassen wurde⁸. Der Abfüllteil wurde dann um KS in die senkrechte Lage zurückgedreht und Ventil V_4 geschlossen.

Darauf folgte das Entgasen der Substanzen. Das in G_1^I befindliche Cyclohexan wurde durch Kühlung nach G_2^I überdestilliert und durch Einfrieren und Auftauen unter Bewegen (Klopfen) im Hochvakuum entgast, wobei der Meßkolben MK bei geschlossenem Ventil V_1 als Puffervolumen diente. Zwischendurch wurde V_2 geschlossen, und es wurde frisch evakuiert. Cyclohexan entgast sehr leicht und zeigt dann den „vapor snake effect“¹⁰. Die Größenordnung des verbleibenden Inertgasdruckes wurde im McLeod geprüft, wobei die Dampfdrucke des in der Kapillare kondensierten und des in G_2^I enthaltenen Cyclohexans berücksichtigt wurden⁹. Es wurde jeweils bis etwa $5 \cdot 10^{-4}$ Torr Inertgasdruck entgast.

Die Entgasung des Anilins stieß anfänglich auf Schwierigkeiten, da nach den gewöhnlichen Verfahren immer ein — im McLeod gemessener — Inertgasdruck von etwa $2 \cdot 10^{-2}$ Torr bei Saaltemperatur zurückblieb, der auch bei weiteren Bemühungen nicht kleiner wurde. Kühlte man das Anilingefäß mit Eiswasser, so sank der Inertgasdruck auf etwa 10^{-4} Torr, um beim Erwärmen auf Saaltemperatur wieder auf den alten Wert zu steigen. Die Erscheinung ist reproduzierbar und anscheinend reversibel. Es folgt daraus, daß ein Entgasen durch Einfrieren z. B. in flüssiger Luft und Abpumpen des Gases über der Mischung — wie man es in älteren Arbeiten oft findet — nicht ausreichend zu sein braucht. Andere bekannte Verfahren (mit Ausnahme des unter¹¹ verzeichneten) zeigten keine besseren Erfolge.

Da bis 90°C gemessen werden sollte, erschien in Anbetracht der starken Temperaturabhängigkeit des Inertgasdruckes eine gute und kontrollierte Entgasung notwendig. Diese gelang schließlich bei nicht zu großen Substanzver-

⁸ Die Rührung mit Hg -tropfen ist vollkommen ausreichend, da die Manometer kräftig geschüttelt werden konnten.

⁹ Die Löslichkeit des Inertgases im Kondensat wurde berücksichtigt, indem die Überdrucke klein gehalten werden.

¹⁰ M. K. PHIBBS and H. I. SCHIFF, J. chem. Physics **17** (1949) 843; S. SEKI, J. chem. Physics **18** (1950) 397; F. C. FRANK, J. chem. Physics **18** (1950) 231; R. VERSCHINGEL and H. I. SCHIFF, J. chem. Physics **22** (1954) 723.

lusten durch Erwärmen des Anilins am Rückfluß im Hochvakuum¹¹. Dazu wurde das Kühlgefäß *K* mit Eiswasser gefüllt und zunächst das Anilin unter dauerndem Abpumpen von G_1^{II} nach G_2^{II} überdestilliert, dann wurde es in G_2^{II} 1 bis 2 Stunden am Rückfluß bei laufender Hochvakuumpumpe erwärmt (Temperaturbad unter G_2^{II} etwa auf 40 bis 50°C, Rührung durch Wärmebewegung). Das so behandelte Anilin hatte Inertgasdrucke unter 10^{-3} Torr und ließ sich gut in das mit einem Trockeneis-Methanol-Kältebad gekühlte Manometergefäß destillieren. Zeigte es dort noch einen Inertgasdruck von mehr als 10^{-3} Torr bei Zimmertemperatur, so wurde diese kleinere Menge (5 bis 20 cm³) nochmals durch Erhitzen am Rückfluß (Erwärmen mit fächernder Flamme; das Manometerrohr wurde mit Stofflappen unwickelt, an denen Eiswasser herunter sickerte) entgast. Der Inertgasdruck dieses Anilins stieg auch über Nacht nicht über $5 \cdot 10^{-4}$ Torr (bei Saaltemperatur).

Die volumetrische Abmessung des Cyclohexandampfes geschah durch Unterstellen eines Bades konstanter Temperatur unter G_2^I . Aus dem dieser — beliebig variablen — Temperatur entsprechenden Dampfdruck des Cyclohexans und dem Volumen des Meßkolbens kann mit Hilfe der Saaltemperatur die Cyclohexanmenge in *MK* errechnet werden. Die Badtemperatur t_b wurde nie größer als 10°C gewählt, um störende Adsorption des Cyclohexandampfes an der Glaswand des Kolbens zu vermeiden vgl.¹² und⁵. Als Temperaturbäder wurden benutzt: über 0°C: Dewargefäß mit Wasser, durch Einwerfen von Eisstückchen bei guter Rührung auf $\pm 1_{100}^\circ$ konstant gehalten; bei 0°C: Eis-Wasserbad; unter 0°C: Kryohydratische Bäder (*NaCl*, *KCl*) bei guter Rührung (bei der Messung der Dampfdruckkurve des reinen Cyclohexans wurden dieselben Bäder benutzt). Die Temperaturablesung erfolgte mit 1_{10}° Anschützthermometern¹³. Die Temperatur wurde jeweils $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf mindestens $\pm 0,02^\circ\text{C}$ konstant gehalten; dann wurden die Ventile V_5 und V_2 nacheinander geschlossen. Der Rest der Apparatur wurde evakuiert, Ventil V_1 dann endgültig geschlossen. Das Anilin wurde im Manometergefäß mit flüssiger Luft eingefroren, die Ventile V_4 und V_5 wurden geöffnet, und die im Kolben *MK* abgemessene Cyclohexanmenge strömte in das Manometer. War der Druck (gemessen im McLeod) unter 10^{-4} Torr gesunken, wurde das Manometer abgeschmolzen.

Die eigentliche Totaldruckmessung (vgl.⁵) erfolgte von 15° bis 90°C in einem Glaskonstanten (altes Akkugefäß, Inhalt ~ 30 l), in den das abgeschmolzene Manometer und die Thermometer (1_{10}° Anschützthermometer) ganz eintauchten (keine Fadenkorrektur). Die Temperaturkonstanz betrug zwischen 15° und 50°C $\pm 0,01^\circ\text{C}$, über 50°C $\pm 0,02^\circ\text{C}$; die Thermometer wurden mit einer Lupe abgelesen. Für 0°C wurde das Manometergefäß in ein Eisbad, für -10° und -20° in die entsprechenden kryohydratischen Bäder getaucht; die Thermometer wurden durch den Sichtstreifen des Dewargefäßes abgelesen; für -10° und -20° war $\Delta t = \pm 0,05^\circ\text{C}$. Bemerkte sei noch, daß selbst bei -20°C keine der Mischungen im Kühlbad erstarrte (größte zu erwartende Schmelzpunktsde-

¹¹ Vgl. K. DRUCKER und E. MOLES, Z. physik. Chem. 75 (1911) 409.

¹² S. BRUNAUE, The Adsorption of Gases and Vapors, Vol. I, S. 323, Oxford University Press 1945.

¹³ Die mit geeichten Thermometern verglichen wurden.

pression nur etwa -3°C bei der höchsten Konzentration von 5 Mol% Cyclohexan), was mit der — auch sonst beobachteten — leichten Unterkühlbarkeit des Anilins zusammenhängt.

Die Ablesung des *Hg*-Manometers erfolgte mit einem Kathetometer ($\pm 0,02$ mm pro Ablesung); die Meniskus- und Temperaturkorrekturen wurden berücksichtigt. Der reine Meßfehler dürfte kleiner als $\pm 0,07$ mm (Mikrometerschraube) über 150 Torr kleiner als $\pm 0,2$ mm (Nonius) sein.

Nach der Druckmessung wurde das Manometer gewogen; bei einer Schenkellänge über 150 mm wurde der eigentliche Manometerteil abgesprengt, um die Wägung auf einer normalen Analysenwaage ($\pm 1/10$ mg, Höchstbelastung 200 g) zu gestatten. Durch Absprengen der Spitze wurde das Gefäß geöffnet, die Mischung mit einer Pipette entfernt, das Manometer mehrmals mit Äther gespült und durch Luftinblasen getrocknet. Aus Vor- und Rückwaage läßt sich mit Berücksichtigung des Gewichtes des Cyclohexans und des Luftauftriebs die Anilinmenge berechnen.

Das freie Volumen des Gefäßes über der flüssigen Mischung wurde durch Auffüllen mit Wasser ermittelt; dabei wurde die Volumenänderung durch Sinken des *Hg*-Meniskus bei steigendem Druck berücksichtigt. Der Fehler für das freie Volumen beträgt höchstens $\pm 3\%$.

4. Berechnung, Meßergebnisse, Fehlerbetrachtung

Zur Auswertung wurde ein vereinfachtes Rechenverfahren⁵ benutzt, wobei für das Anilin $p_2 = p_{02} \cdot \xi_2$, also das RAOULTSche Gesetz gelten soll; der Partialdruck des Cyclohexans ergibt sich dann zu $p_1 = P - p_{02} \cdot \xi_2$ und sein Aktivitätskoeffizient ist

$$\gamma_1 = \frac{P - p_{02} \xi_2}{p_{01} \xi_1}.$$

Gegenüber den Meßfehlern dürfte der Fehler dieser Näherungsformel (gültig für $\xi_1 \rightarrow 0$) zu vernachlässigen sein; Werte für die sogenannten Realgaskorrekturen werden im folgenden angegeben. Zur Auswertung ist die Kenntnis von P , p_{01} , p_{02} , ξ_1 und ξ_2 notwendig.

P wurde in einem zugeschmolzenen Manometer mit gleichstarken, 1 cm dicken Schenkeln direkt gemessen. Meniskus- und Temperaturkorrekturen¹⁴ sind angebracht. Bei einem absoluten Meßfehler von höchstens $\pm 0,02$ mm pro Ablesung ergibt sich bei der Berücksichtigung des Fehlers bei der Ablesung der Meniskushöhe ein maximaler Ablesefehler von $\pm 0,07$ Torr, über 150 Torr von $\pm 0,2$ Torr. Die Temperatur-

¹⁴ G. W. THOMSON in: Physical Methods of Organic Chemistry, Vol. I, Part I (A. WEISSBERGER), Interscience Publishers, New York, London 1949, S. 153 und 148.

¹⁵ H. TSCHAMLER und F. KOHLER, Mh. Chem. 81 (1950) 463.

abhängigkeit geht bei Regelgenauigkeiten von $\pm 0,02^\circ\text{C}$ mit etwa $\pm 1\%$ ein. — Die Autoren unter ¹, die ihr Verfahren an anderer Stelle¹⁵ näher beschreiben, geben die Genauigkeit ihrer Druckablesung mit $\pm 0,5$ Torr an.

Die Dampfdruckkurve des Cyclohexans wurde nach dem im vorigen für die Mischungen beschriebenen Verfahren von -20 bis $+25^\circ\text{C}$ nachgemessen. Die Übereinstimmung mit den von T. E. JORDAN¹⁶ als beste Literaturwerte bezeichneten Meßergebnissen von ROSSINI¹⁷ und von D. R. STULL¹⁸ aus den besten Literaturwerten interpolierten Daten ist innerhalb des Meßbereiches besser als $\pm 0,5\%$. Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 angeführt.

Tabelle 1. Dampfdrucke des reinen Cyclohexans

$t^\circ\text{C}$	P_{01} Torr	$t^\circ\text{C}$	P_{01} Torr
$-21,08$	7,00	$+10,50$	48,9
$-15,22$	10,43	11,70	51,9
$-10,68$	14,10	12,91	55,2
$-3,85$	21,63	15,08	61,9
0,00	27,18	17,00	67,6
$+3,17$	33,04	19,02	74,5
$+4,70$	35,85	20,00	78,0
$+5,94$	38,61	21,03	81,5
$+7,16$	41,2	22,07	85,7
$+8,27$	43,7	23,00	89,0
$+9,51$	46,5	24,02	93,3

Die Dampfdrucke für die Temperaturen von $+25$ bis $+90^\circ\text{C}$ wurden aus der dort¹⁶ zitierten Formel von ROSSINI^{17, 19} $\lg p_{01} = 6,84498 - \frac{1203,526}{t + 222,863}$ (gültig von $+6,56$ bis 105°C) errechnet. Für 0 , -10 , -20°C wurden die Dampfdrucke p_{01} zum Einsetzen in die Gleichung zur Errechnung von γ_1 auf den flüssigen Zustand bezogen und aus der Verlängerung der Flüssigkeits-Dampf-Kurve extrapoliert.

¹⁶ T. E. JORDAN, Vapor pressure of organic compounds, S. 6, Interscience Publishers, New York-London 1954.

¹⁷ F. D. ROSSINI Am. Petr. Inst. Research Proj. 44, Circular of the Natl. Bur. of Standard C 461 (1947).

¹⁸ D. R. STULL, Ind. Enging. Chem. **39** (1947) 517.

¹⁹ F. D. ROSSINI, B. J. MAIR und A. J. STREIFF: Hydrocarbons from Petroleum, S. 206, Reinhold Publishing Comp. New York 1953.

— Als relativer Fehler auf p_{01} wurde $\pm 0,5\%$ angenommen; für die absoluten Meßfehler Δp_{01} und Δt gilt das bei P Gesagte.

Die unter ¹ genannten Autoren setzten anscheinend die von ihnen gemessenen Werte¹⁵ für p_{01} ein, die etwa 1% unter den von ROSSINI¹⁷ und den hier mitgeteilten liegen. Als Fehler ihrer Messungen von p_{10} wurden die Abweichungen von den ROSSINISCHEN Werten angenommen.

p_{02} : Es wurden von H. RÖCK⁷ gemessene Werte für den Dampfdruck des reinen Anilins eingesetzt; für 85° und 90° wurde p_{02} aus der bei T. E. JORDAN²⁰ mitgeteilten Formel errechnet, ebenso die Werte für — 10° und — 20°, die auf den flüssigen Zustand bezogen wurden. Es wurde von 0° bis 90° ein Höchstfehler von $\pm 0,05$ Torr, unter 0° von $\pm 5\%$ angenommen.

Die von den Autoren unter ¹ gemessenen und benutzten Werte weichen bis zu $+60\%$ von den von H. RÖCK⁷ mitgeteilten ab; dieser Fehler wird besonders bei kleinen Cyclohexankonzentrationen d. h. bei kleinen P fühlbar. Eine Gegenüberstellung der Meßwerte der Autoren^{1, 21} und der eigenen Werte⁷ bringt Tab. 2. Zur Berechnung der Meßfehler der Autoren¹ wurden die Abweichungen ihrer Werte für p_{02} ¹ von den eigenen⁷ eingesetzt.

Tabelle 2. Anilindampfdrucke p_{02} in Torr

$t^{\circ}C$	I ¹	II ²¹	III ⁷
15°	0,6	0,4	0,33
25°	1,1	0,8	0,67
40°	2,9	1,3	1,82

ξ_1 : Der Molenbruch des Cyclohexans in der flüssigen Phase wurde aus der Cyclohexanmenge $n_{10} = \frac{V_{MK} \cdot p_{01}^{Bad}}{R \cdot T_{Saal}}$ und der Anilinmenge (aus der Auswaage errechnet) unter Berücksichtigung der Cyclohexanmenge im Dampfraum $n_{D1} = \frac{V_{frei}(P - p_{02} \xi_2)}{RT}$ berechnet. Die Einflüsse der Nichtidealität der Gasphase sind hier vernachlässigbar klein. Die Anilinmenge im Dampfraum kann bei den geringen Dampfdrücken und der relativ großen Menge des Anilins (jeweils $\frac{1}{5} - \frac{1}{10}$ Mol) vernachlässigt werden, so daß

$$\xi_{10} = \frac{n_{10}}{n_{10} + n_{20}} \quad \xi_1 = \frac{n_{10} - n_{D1}}{n_{20} + n_{10} - n_{D1}}.$$

²⁰ Wie 16 S. 181.

²¹ L. EBERT, H. TSCHAMLER, O. FISCHER und F. KOHLER, Mh. Chem. 81 (1950) 551.

Der Fehler von ξ_1 liegt praktisch in der Bestimmung von n_{10} , dessen Fehler hauptsächlich auf Δp_{10} beruht. Der relative maximale Fehler wurde bei $n_{10} \approx 4 \cdot 10^{-4}$ Mol auf $\pm 1,3\%$ (Man. II), bei $n_{10} \approx 8 \cdot 10^{-4}$ Mol auf $\pm 0,8\%$ (Man. IV u. VI), bei $n_{10} \approx 2,8 \cdot 10^{-3}$ Mol auf $\pm 0,5\%$ (Man. X) abgeschätzt.

Die unter¹ genannten Autoren geben $|\Delta \xi_1| = |\Delta \xi_2| = 0,0006$ an.

Bei der Berechnung des maximalen Fehlers brauchen nur folgende Formeln berücksichtigt zu werden:

Für die Werte der Autoren ergibt sich:

$$\gamma_1 = \frac{P - \xi_2 \cdot p_{02}}{\xi_1 \cdot p_{01}} \quad |\Delta \ln \gamma_1| = \frac{|\Delta \xi_1|}{\xi_1} + \frac{|\Delta p_{01}|}{p_{01}} + \frac{|\Delta P| + |\Delta p_{02}|}{P - p_{02}}$$

und für die eigenen Werte:

$$\gamma_1 = \frac{(n_{10} + n_{20} - n_{D1})P - n_{20} \cdot p_{02}}{(n_{10} - n_{D1}) \cdot p_{01}} \quad |\Delta \ln \gamma_1| = \frac{|\Delta n_{10}| + |\Delta n_{D1}|}{n_{10} - n_{D1}} + \frac{|\Delta P| + |\Delta p_{02}|}{P - p_{02}} + \frac{|\Delta p_{01}|}{p_{01}}$$

Die nach der oben angegebenen Formel berechneten Meßergebnisse für die Werte bei 15° , 25° , ... 85° sind in Tabelle 3 angeführt, die entsprechenden Meßfehler in Tab. 4. Die Abb. 4 zeigt die Meßpunkte für 20°C bis 80°C aufgetragen als $\lg \gamma_1 = f(\xi_1)$. Die Meßwerte für 0°C , -10° und -20°C sind in Tab. 3 ebenfalls angegeben. In den Abb. 5a und 5b sind die Messungen von EBERT, TSCHAMLER und KOHLER¹ mit den eigenen bei 15° , 25° und 40° verglichen; die Fehlergrenzen für beide Meßreihen sind ebenfalls eingezeichnet. Innerhalb der Grenzen des maximalen Fehlers ist jede Kurve als Approximationsfunktion statthaft. Da die Meßpunkte im Bereich von 5 bis 1 Mol% etwa gleiches Gewicht haben, wurde als einfachste Approximationsfunktion die gerade Linie gewählt. Bei Bevorzugung der Meßpunkte bei 5 bis 3 Mol% kann für die Isothermen eine Kurve mit flacher werdender Neigung konstruiert werden; dieses Vorgehen ist aber durch keine experimentellen Tatsachen gerechtfertigt. Der unvoreingenommene Betrachter wird bei Unkenntnis irgendwelcher theoretischer Ansätze für den Kurvenverlauf die Meßpunkte mit einer geraden Linie ausgleichen. Die Unmöglichkeit einer Aussage über den exakten Wert der Grenzneigung braucht hier nicht betont zu werden.

Der Vergleich der eigenen Messungen mit denen von EBERT, TSCHAMLER und KOHLER¹ in den Abbildungen 5a und 5c zeigt, daß

alle eigenen Meßpunkte innerhalb der Fehlergrenze dieser Autoren liegen, daß andererseits deren Werte bei 15 °C und 25 °C nur zum Teil, bei 40 °C jedoch ganz in die eigenen Fehlergrenzen eingeschlossen werden.

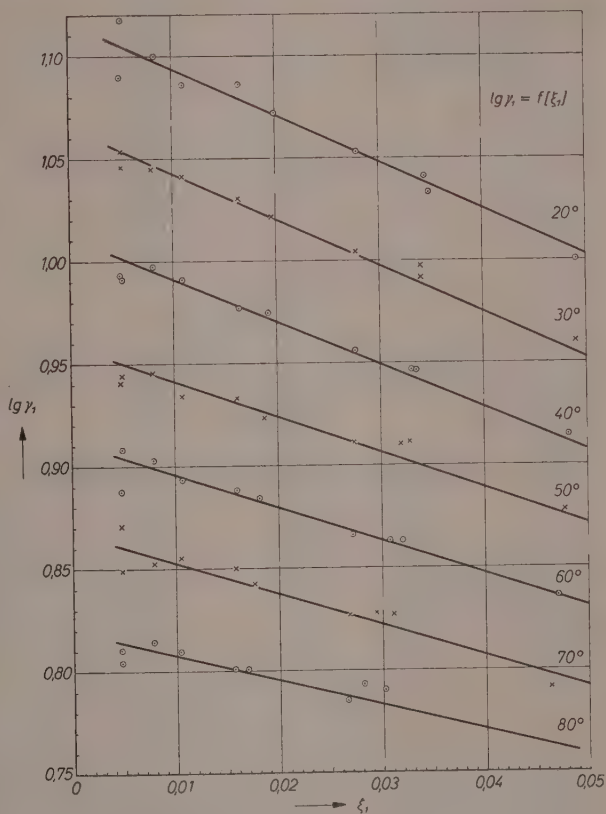


Abb. 4. $\lg \gamma_1 = f(\xi_1)$ bei verschiedenen Temperaturen.

Für die hohen Konzentrationen, die eine bedeutend größere Meßgenauigkeit haben, fallen die Kurven praktisch zusammen (siehe 15° Isotherme). Die eigene Kurve erscheint als zwanglose Fortführung der von den Autoren¹ gemessenen Punkte bei höheren Cyclohexankonzentrationen (vgl. 15° Isotherme); weiterhin schließen die hier angege-

benen Kurven für $\lg \gamma_1 = f(\xi_1)$ sich gut an Werte an, die aus Totaldruckmessungen von E. JUNG²² (bei höheren Konzentrationen) berechnet wurden.

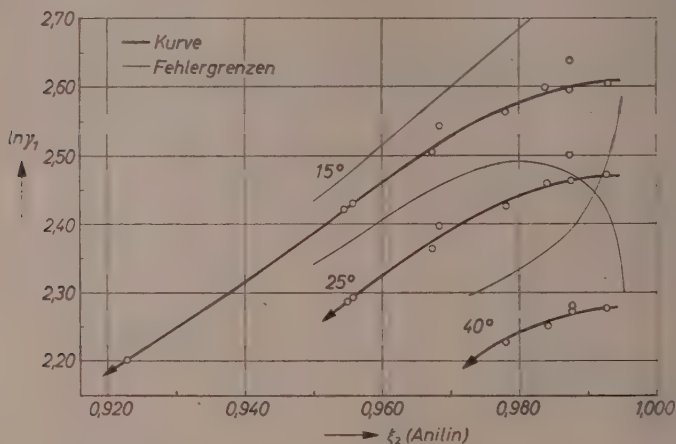


Abb. 5a. Meßpunkte und Fehlergrenzen der Autoren¹.

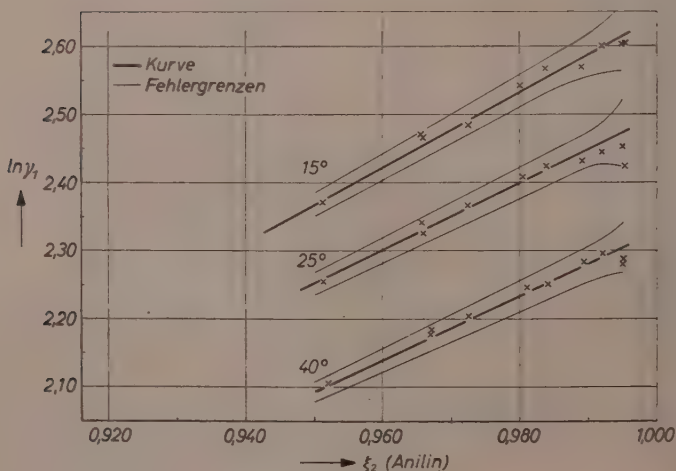


Abb. 5b. Eigene Meßpunkte und Fehlergrenzen.

²² E. JUNG, Dissertation. Marburg 1952.

Tabelle 3. Meßergebnisse

Man. I: $n_{10} = 0,451 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}$ $\xi_{10} = 0,00511$
 $n_{20} = 0,08786 \text{ Mol}$

$t^{\circ} \text{C}$	$P \text{ Torr}$	ξ_1	γ_{iber}	$\lg \gamma_{\text{iber}}$	γ_{icorr}
0,00	2,56	0,00505	17,4	1,241	17,5
15,00	4,45	502	13,5	1,130	13,5
25,00	6,33	499	11,6	1,065	11,7
35,00	9,12	495	10,5	1,021	10,6
45,00	13,28	489	9,80	0,991	9,92
55,00	18,23	483	8,62	0,936	8,76
65,00	25,35	479	7,78	0,891	7,95
75,00	34,68	470	6,98	0,844	7,17

Man. II: $n_{10} = 0,447 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}$ $\xi_{10} = 0,00501$
 $n_{20} = 0,0884 \text{ Mol}$

$t^{\circ} \text{C}$	$P \text{ Torr}$	ξ_1	γ_{iber}	$\lg \gamma_{\text{iber}}$	γ_{icorr}
- 21,1	1,03	0,00500	25,4	1,405	25,4
0,00	2,51	496	17,4	1,241	17,4
15,00	4,39	493	13,5	1,130	13,6
25,00	6,08	490	11,3	1,053	11,4
35,00	9,09	486	10,6	1,025	10,7
45,00	12,44	482	9,16	0,962	9,27
55,00	17,54	477	8,30	0,919	8,43
65,00	24,41	472	7,47	0,873	7,63
75,00	33,77	465	6,76	0,830	6,94
85,00	46,50	458	6,23	0,795	6,44

Man. III: $n_{10} = 0,871 \cdot 10^{-3} \text{ Mol}$ $\xi_{10} = 0,00824$
 $n_{20} = 0,10482$

$t^{\circ} \text{C}$	$P \text{ Torr}$	ξ_1	γ_{iber}	$\lg \gamma_{\text{iber}}$	γ_{icorr}
- 21,1	1,61	0,00821	24,5	1,390	24,5
0,00	4,09	817	17,5	1,243	17,5
15,00	7,02	814	13,5	1,130	13,5
25,00	9,80	811	11,5	1,061	11,6
35,00	13,95	806	10,4	1,017	10,5
45,00	19,69	800	9,55	0,980	9,66
55,00	26,07	795	8,27	0,918	8,40
65,00	35,11	788	7,42	0,870	7,58
75,00	47,58	780	6,82	0,834	7,00
85,00	63,69	770	6,31	0,800	6,52

Man. IV:

$$n_{10} = 0,876 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \quad \xi_{10} = 0,0112$$

$$n_{20} = 0,07726 \text{ Mol}$$

$t^{\circ}\text{C}$	P Torr	ξ_1	γ_{1ber}	$\lg \gamma_{1ber}$	γ_{1corr}
— 20,7	2,34	0,0112	25,4	1,405	25,4
— 10,6	3,45	111	20,1	1,303	20,1
0,00	5,41	111	17,1	1,233	17,2
15,00	9,17	110	13,1	1,117	13,2
25,00	12,86	110	11,4	1,057	11,4
35,00	17,99	109	10,2	1,009	10,3
45,00	25,16	108	9,35	0,971	9,45
55,00	33,80	107	8,39	0,923	8,51
65,00	40,99	105	7,58	0,880	7,73
75,00	58,45	104	6,76	0,830	6,94
85,00	76,54	102	6,21	0,793	6,41

Man. V:

$$n_{10} = 1,40 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \quad \xi_{10} = 0,0167$$

$$n_{20} = 0,08236 \text{ Mol}$$

$t^{\circ}\text{C}$	P Torr	ξ_1	γ_{1ber}	$\lg \gamma_{1ber}$	γ_{1corr}
0,00	7,60	0,0165	16,3	1,212	16,3
15,00	13,40	164	13,1	1,117	13,1
25,00	18,65	163	11,3	1,053	11,3
35,00	25,84	162	10,0	1,002	10,1
45,00	35,09	161	9,01	0,955	9,10
55,00	47,31	159	8,22	0,915	8,34
65,00	61,75	158	7,38	0,868	7,52
75,00	79,16	156	6,60	0,820	6,77

Man. VI:

$$n_{10} = 0,866 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \quad \xi_{10} = 0,0209$$

$$n_{20} = 0,04054 \text{ Mol}$$

$t^{\circ}\text{C}$	P Torr	ξ_1	γ_{1ber} /	$\lg \gamma_{1ber}$	γ_{1corr}
0,00	9,13	0,0204	15,9	1,201	15,9
15,00	15,78	200	12,7	1,104	12,7
25,00	21,95	197	11,1	1,045	11,1
35,00	29,90	193	9,85	0,993	10,0
45,00	40,49	189	8,96	0,952	9,05
55,00	52,26	184	7,95	0,900	8,06
65,00	68,00	178	7,31	0,864	7,45
75,00	86,70	172	6,69	0,825	6,86

Man. VII: $n_{10} = 2,54 \cdot 10^{-3}$ Mol $\xi_{10} = 0,0281$
 $n_{20} = 0,08805$ Mol

$t^{\circ}\text{C}$	P Torr	ξ_1	γ_{iber}	$\lg \gamma_{\text{iber}}$	γ_{icorr}
— 21,1	4,54	0,0280	20,2	1,305	20,2
— 10,6	7,23	280	16,8	1,225	16,8
0,00	11,55	279	14,7	1,167	14,7
15,00	20,59	278	12,0	1,079	12,0
25,00	29,41	277	10,6	1,025	10,7
35,00	40,80	276	9,53	0,979	9,60
45,00	55,21	274	8,57	0,933	8,66
55,00	73,48	272	7,78	0,891	7,88
65,00	95,36	269	7,03	0,847	7,16
75,00	121,91	267	6,38	0,805	6,53
85,00	154,3	263	5,86	0,768	6,04

Man. VIII: $n_{10} = 2,81 \cdot 10^{-3}$ Mol $\xi_{10} = 0,0358$
 $n_{20} = 0,07568$ Mol

$t^{\circ}\text{C}$	P Torr	ξ_1	γ_{iber}	$\lg \gamma_{\text{iber}}$	γ_{icorr}
0,00	14,05	0,0351	14,2	1,152	14,2
15,00	25,23	346	11,8	1,072	11,8
25,00	34,92	342	10,2	1,009	10,3
35,00	48,27	337	9,46	0,976	9,52
45,00	64,70	331	8,37	0,923	8,45
55,00	85,41	323	7,68	0,885	7,78
65,00	109,23	315	6,97	0,843	7,09
75,00	139,46	306	6,47	0,811	6,62

Man. IX: $n_{10} = 1,68 \cdot 10^{-3}$ Mol $\xi_{10} = 0,0373$
 $n_{20} = 0,04324$ Mol

$t^{\circ}\text{C}$	P Torr	ξ_1	γ_{iber}	$\lg \gamma_{\text{iber}}$	γ_{icorr}
0,00	14,44	0,0360	14,3	1,155	14,4
15,00	25,56	351	11,8	1,072	11,8
25,00	35,40	344	10,4	1,017	10,4
35,00	48,08	335	9,28	0,968	9,34
45,00	64,17	324	8,46	0,927	8,54
55,00	83,49	313	7,75	0,889	7,84
65,00	105,36	301	7,03	0,847	7,15
75,00	131,60	287	6,45	0,810	6,60

Man. X:

$$n_{10} = 2,82 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \quad \xi_{10} = 0,0498$$

$$n_{20} = 0,05384 \text{ Mol}$$

$t^{\circ}\text{C}$	P Torr	ξ_1	$\gamma_{1\text{ber}}$	$\lg \gamma_{1\text{ber}}$	$\gamma_{1\text{corr}}$
-20,3	7,20	0,0496	17,0	1,230	17,0
-10,6	10,96	496	14,4	1,158	14,4
0,00	18,00	494	13,0	1,114	13,0
15,00	32,24	491	10,7	1,029	10,7
25,00	46,14	488	9,53	0,979	9,56
35,00	64,21	485	8,63	0,936	8,67
45,00	86,88	480	7,82	0,893	7,88
55,00	115,37	474	7,17	0,856	7,25
65,00	147,11	467	6,47	0,811	6,57
75,00	180,9	460	5,72	0,757	5,84

Tabelle 4. Maximaler Fehler der eigenen Messungen; $\Delta \ln \gamma_1$ als Funktion von ξ_1 und t

$t^{\circ}\text{C} \backslash \xi_1$	0,005 (für Man. II)		0,010 (für Man. IV)		0,020 (für Man. VI)		0,050 (für Man. X)	
	$ \Delta \ln \gamma_1 $	$ \Delta \lg \gamma_1 $	$ \Delta \ln \gamma_1 $	$ \Delta \lg \gamma_1 $	$ \Delta \ln \gamma_1 $	$ \Delta \lg \gamma_1 $	$ \Delta \ln \gamma_1 $	$ \Delta \lg \gamma_1 $
-20			0,043	0,019			0,020	0,009
-10			0,033	0,014			0,016	0,007
0	0,066	0,029	0,034	0,015	0,028	0,012	0,018	0,008
15	0,048	0,021	0,028	0,012	0,024	0,010	0,016	0,007
25	0,043	0,019	0,025	0,011	0,023	0,010	0,015	0,007
40	0,035	0,015	0,022	0,010	0,022	0,010	0,014	0,006
70	0,030	0,013	0,020	0,009	0,025	0,011	0,015	0,007

Maximaler Fehler der Messungen der Autoren¹; $\Delta \ln \gamma_1$ als Funktion von ξ_1 und t

$t^{\circ}\text{C} \backslash \xi_1$	0,005	0,010	0,020	0,050
15	0,32	0,15	0,087	0,043
25	0,30	0,15	0,086	0,044
40	0,31	0,15	0,091	0,047

Eine genauere Formel²³ zur Berechnung von γ_1 muß die sogenannte Realgaskorrektur berücksichtigen,

$$\gamma_{1\text{corr.}} = \frac{P - p_{02}\xi_2}{p_{01} \cdot \xi_1} \exp \left\{ \frac{(B_1 - V_{01}) \cdot (P - p_{01})}{R \cdot T} \right\} = \gamma_{1\text{ber}} \cdot e^{\theta_1}$$

²³ G. SCATCHARD und C. L. RAYMOND, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 1278, 1281.

wobei ein Mischungsterm im Exponenten, der mehrere Größenordnungen kleiner als ε_1 bleibt, vernachlässigt wurde. Für B_1 wurde die Näherung von REDLICH²⁴ benutzt.

$$\text{mit } B_1 = 0,0867 \cdot \frac{R \cdot T_K}{p_K} - 0,4278 \cdot \frac{R \cdot T_K^{2,5}}{p_K \cdot T^{1,5}}$$

$$p_K = 30835 \text{ mm} \quad t_K = 281,0^\circ \text{ C}^{25}.$$

Die Genauigkeit obiger Korrektur ist sicher nicht besser als $\pm 10\%$.

Da ε_1 eine kleine Zahl ist, kann man setzen $\gamma_{1\text{corr.}} = \gamma_{1\text{ber.}} \cdot (1 + \varepsilon_1)$. Die so errechneten Werte für $\gamma_{1\text{corr.}}$ sind in Tab. 3 ebenfalls eingetragen. Es zeigt sich, daß die Realgaskorrekturen schon bei 40° bis 50° C die Meßfehler überschreiten.

Allerdings ändert dieser Umstand nichts an dem Ergebnis, daß $\lg \gamma_1 = f(\xi_1)$ keine horizontale Grenztangente hat, da sowohl die Aktivitätskoeffizienten als auch die Korrekturfaktoren $(1 + \varepsilon_1)$ für sinkende Konzentrationen größer werden. Die Kurve $\lg \gamma_{1\text{corr.}} = f(\xi_1)$ liegt also über der Kurve $\lg \gamma_{1\text{ber.}} = f(\xi_1)$ und verläuft steiler für $\xi_1 \rightarrow 0$. Für steigende Konzentrationen und sinkende Temperaturen nähern sich die Kurven einander.

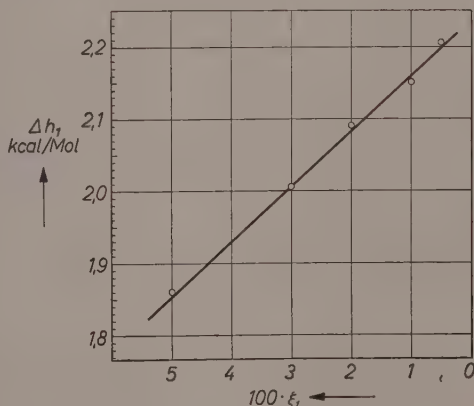


Abb. 6. Partielle molare Mischwärme des Cyclohexans in Anilin.

²⁴ O. REDLICH und J. N. S. KWONG, Chem. Reviews 44 (1949) 233.

²⁵ J. TIMMERMAN, Physico-Chem. Constants, Elsevier Publ. Comp., NY, Amsterdam, London, Brussels (1950), S. 193.

Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden aus interpolierten realgaskorrigierten Werten die Kurven $\lg \gamma_{1\text{corr.}} = f(1/T)$ für verschiedene Konzentrationen gezeichnet. Es ergaben sich innerhalb der Meßgenauigkeit Geraden, aus deren Steigung zwischen 20° und 70°C die partielle, molare Mischungsenthalpie errechnet wurde. Abb. 6 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit von Δh_1 .

In der Literatur²⁶ findet sich für 0,2 Mol % Cyclohexan in Cyclohexan-Anilin-Mischungen eine differentielle Mischungswärme von + 2213 cal/Mol bei 20 °C. Aus der eigenen Kurve extrapoliert man für die gleiche Konzentration einen Wert von + 2220 cal/Mol ($\pm 5\%$).

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. W. Jost für die Anregung zu dieser Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte durch Sachbeihilfen die Durchführung der Untersuchungen.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

²⁶ Zitiert in H. Staude, Phys. chem. Taschenbuch, Leipzig 1949 S. 1233 nach: K. MERKEL, Dissertation Halle 1940.

Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte

II. Mitteilung: NaCl -, Li_2SO_4 -, FeCl_2 und CeCl_3 -Lösungen

Von

MANFRED KAMINSKY

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 27. 3. 56)

Herrn Prof. Dr. ERICH HÜCKEL zum 60. Geburtstag gewidmet

Zusammenfassung

Für die Zähigkeitsänderungen wäßriger Lösungen, die bei mittleren und höheren Konzentrationen auftreten und neben der interionischen Wechselwirkung besonders auf der Wechselwirkung der gelösten Ionen mit dem Lösungsmittel beruhen (z. B. Hydratationseffekt, Strukturbrechungseffekt, eventuell Hydrolyse, Polarisierungseffekte) ist vorläufig eine hinreichende theoretische Behandlung sehr schwierig — wie es die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen von PITTS¹ und eine Korrektur des auf der interionischen Wechselwirkung beruhenden Zähigkeitsanteils von FALKENHAGEN und KELBG² einerseits und die mehr qualitativen Überlegungen von GURNEY³, ASMUS⁴ und EUCKEN⁵ andererseits zeigen —, weil über diese komplizierten Verhältnisse noch nicht ausreichend experimentelles Material, besonders in Abhängigkeit von der Temperatur vorliegt.

In Fortführung des schon in der I. Mitteilung⁶ aufgestellten Meßprogramms wurden systematische Messungen der relativen Zähigkeit wäßriger elektrolytischer Lösungen der Valenztypen 1—1, 1—2, 2—1 und 3—1 nach einer von Cox

¹ E. PITTS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 217 (1953) 43, 64/65

² H. FALKENHAGEN und G. KELBG, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 834.

³ R. W. GURNEY, „Ionic Processes in Solution“, McGraw Hill Book Comp. New York, 1953, S. 162.

⁴ E. ASMUS, Z. Naturforsch. 4a (1949) 589.

⁵ A. EUCKEN, Z. Elektrochem angew. physik. Chem. 51 (1948) 6.

⁶ M. KAMINSKY, Z. physik. Chem. Neue Folge 5 (1955) 154. — Im folgenden mit I⁶ abgekürzt.

und WOLFENDEN⁷ angegebenen Differentialmethode mit UBBELOHDE-Viskosimetern in einem Konzentrationsbereich von etwa 0,001 bis 0,5 Mol/Liter für Temperaturen von etwa 15° C bis 42,5° C durchgeführt, wobei die Temperatur während der Versuchsdauer durch ein Thermostatsystem auf 0,002° C konstant gehalten wurde. Für die Salze Li_2SO_4 , $FeCl_2$ und $CeCl_3$ wurde für verschiedene Temperaturen die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Dichte pyknometrisch gewonnen, da experimentelles Material bisher nur unvollständig vorlag.

In der vorliegenden Arbeit wird am Li_2SO_4 zum ersten Mal⁸ folgender interessanter Effekt beobachtet, daß, entgegen der bisher allgemein vertretenen Ansicht (z. B. FALKENHAGEN⁹, HARNED und OWEN¹⁰, I⁶), der Temperaturkoeffizient des B -Wertes der JONES u. DOLE¹¹-Gleichung auch negative Werte annehmen kann. — Die durchgeführten Präzisionsmessungen ermöglichen es, die relative Zähigkeit bis zu Konzentrationen von etwa 0,1 Mol/Liter für die untersuchten Temperaturen auf einige hundertstel Promille genau anzugeben. Eine Darstellung der Temperaturabhängigkeit des B -Koeffizienten der J . u. D .-Gl. erlaubt es, innerhalb des untersuchten Temperaturintervalls für jede beliebige Temperatur B -Werte zu interpolieren, und damit nicht nur für sehr verdünnte Lösungen auf Grund der FALKENHAGENSchen Theorie Zähigkeitswerte zu berechnen, sondern jetzt auch bis zu Konzentrationen von etwa 0,1 Mol/Liter anzugeben. Zwischen den experimentell bestimmten A -Koeffizienten der J . u. D .-Gl. und den nach FALKENHAGEN¹² theoretisch berechenbaren wird für die verschiedenen Temperaturen gute Übereinstimmung gefunden.

Allgemeines über die Zähigkeit von Elektrolytlösungen¹³

Die relative Zähigkeit η_r wäßriger Lösungen starker Elektrolyte läßt sich in Abhängigkeit von der molaren Konzentration γ (Mol/Liter), wie JONES u. TALLEY¹⁴ experimentell gezeigt haben, in einem breiten

⁷ W. M. COX und J. H. WOLFENDEN, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 145 (1934) 475.

⁸ Das von uns untersuchte $FeCl_3$ zeigt ebenfalls einen negativen Temperaturkoeffizienten für B ; die Ergebnisse dieser Untersuchungen erscheinen demnächst an anderer Stelle.

⁹ H. FALKENHAGEN, „Elektrolyte“, 2. Aufl. Leipzig 1953, S. 201.

¹⁰ H. S. HARNED und B. OWEN, „Electrolytic Solutions“, New York 1950, S. 175.

¹¹ JONES und DOLE-Gleichung wird im folgenden mit J . u. D .-Gl. abgekürzt.

¹² H. FALKENHAGEN, Physik. Z. 32 (1931) 365, 745.

¹³ Da in I⁶ eingehend das allgemeine Verhalten der Zähigkeit wäßriger Lösungen behandelt wurde, braucht im folgenden nicht noch einmal ausführlich darauf eingegangen zu werden.

¹⁴ G. JONES und S. K. TALLEY, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 624, 4124.

Konzentrationsintervall (bis zu Konzentrationen von etwa 0,1 Mol/Liter) darstellen durch¹⁵:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A\sqrt{\gamma} + B\gamma, \quad (1)$$

worin η_0 die Viskosität des Lösungsmittels, η die der Lösung und A und B Koeffizienten sind. Die Funktion $\psi(\sqrt{\gamma})$

$$\psi(\sqrt{\gamma}) = \frac{\eta_r - 1}{\sqrt{\gamma}} = A + B\sqrt{\gamma} \quad (2)$$

stellt eine Gerade dar, deren Lage und Neigung die Koeffizienten A und B bestimmen. Die von R. DARMOIS¹⁶ an Na_2SO_4 -Lösungen bei kleineren Konzentrationen beobachteten Abweichungen von der $J.$ u. $D.$ -Geraden sind von uns in I⁶ untersucht worden und konnten nicht bestätigt werden. Dagegen fanden wir bei $FeCl_3$ -Lösungen⁸ schon bei kleinen Konzentrationen Abweichungen von der $J.$ u. $D.$ -Geraden, die sich vielleicht aus dem kolloidalen Charakter der Lösung verstehen lassen.

Der in Gl. (1) auftretende A -Koeffizient, der ein Maß für die elektrostatische Wechselwirkung der gelösten Ionen untereinander ist, konnte von FALKENHAGEN¹² theoretisch berechnet werden. Da bisher systematische experimentelle Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des A -Koeffizienten noch fehlen, können die vorliegenden Messungen zur Prüfung des Grenzesetzes einen Beitrag leisten.

Während stets $A > 0$ ist, kann $B \geq 0$ sein, wie es z. B. unsere Messungen (I⁶) am KJ und NH_4Cl gezeigt haben.

Sieht man vom Einfluß etwaiger teilweiser Dissoziation, Ionenassoziation sowie von Einflüssen höherer Näherungen der FALKENHAGENschen Theorie ab, so kann der B -Wert als ein Maß für die Wechselwirkung der gelösten Ionen mit dem Lösungsmittel aufgefaßt werden, für die man folgende Effekte zur Erklärung heranziehen kann.

Der für eine bestimmte Koordinationszahl definierte „Ionenradius“ im Kristallgitter kann sich beim Einbringen in das Lösungsmittel dadurch ändern, daß jetzt für ein betrachtetes Ion in der Lösung die Zahl der nächsten Nachbarn und deren Natur eine andere ist als im Kristallgitter¹⁷. Dabei ist noch die Ionensolvatation, d. h. die Anlagerung von

¹⁵ Für höhere Konzentrationen wird noch ein quadratisches Glied, $D\gamma^2$, hinzugefügt.

¹⁶ R. DARMOIS, Thèse, Paris 1946.

¹⁷ Über die Abhängigkeit der Ionenradien von den Koordinationszahlen siehe z. B. H. G. F. WINKLER, „Struktur und Eigenschaften der Kristalle“, Springer Verlag, Berlin 1955, Tafel II.

Lösungsmittelmolekülen an das Ion, dann die durch evtl. Solvolyse bedingte Bildung von Ionenkomplexen und schließlich die durch die gelösten Ionen hervorgerufene Änderung der Struktur des Lösungsmittels, also der Strukturbrechungseffekt¹⁸ bzw. Depolymerisationseffekt¹⁹ und der Orientierungspolarisationseffekt²⁰ zu berücksichtigen.

Infolge dieser komplizierten Zusammenhänge steht eine hinreichende quantitative theoret. Behandlung des B -Koeffizienten noch aus. So vermag weder der Versuch von PITTS¹ noch der von FINKELSTEIN²⁰ das Auftreten negativer B -Werte zu erfassen.

Um nähere Aufschlüsse über die obengenannten Zusammenhänge zu erhalten, setzen die vorliegenden Messungen die in I⁶ (S. 164) näher bezeichneten systematischen Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit von B in Abhängigkeit von den Ionenladungen der Anionen und Kationen, den „Ionenradien“ und anderen individuellen Ioneneigenschaften fort.

Meßmethode und Meßapparatur²¹

Die experimentelle Bestimmung der relativen Zähigkeiten η_r erfolgte nach dem Kapillarströmungsprinzip unter Benutzung des mit einer Korrektur versehenen Gesetzes von HAGEN-POISEUILLE,

$$\eta_r = \frac{\varrho \cdot \tau}{\varrho_0 \cdot \tau_0} \cdot C \quad (3)$$

$$\left[\begin{array}{l} \varrho \varrho_0 \text{ Dichte der Lösung, bzw. des Lösungsmittels in [gr/cm}^3\text{]} \\ \tau \tau_0 \text{ Ausflußzeiten der Lösung bzw. des Lösungsmittels in [sec]} \end{array} \right]$$

C ist ein Korrekturfaktor, der von uns zur Berücksichtigung der HAGENBACHschen kinetischen Energiekorrektur angebracht wurde²² und dargestellt wird durch:

$$C = 1 + K \left(\frac{1}{\tau_0^2} - \frac{1}{\tau^2} \right) + K^2 \left(\frac{1}{\tau_0^4} - \frac{1}{\tau_0^2 \tau^2} \right) \quad (4)$$

mit der Apparatekonstanten $K = \frac{m \cdot V^2}{\pi^2 \cdot r^4 \cdot h_m \cdot g}$; darin ist V das ausströmende Volumen, r der Kapillarradius, h_m die mittlere Druckhöhe, g die Erdbeschleunigung und m ein Zahlenfaktor²³ ($m = 1, 12$).

¹⁸ H. S. FRANK und M. W. EVANS, J. chem. Physics **13** (1945) 507.

¹⁹ A. EUCKEN, Göttinger Nachrichten, Math. Phys. Klasse 1946, S. 38; 1947, S. 20.

²⁰ B. N. FINKELSTEIN, Physik. Z. **31** (1930) 130, 165; Uspekhi Chimi **12** (1943) 472.

²¹ Ausführlichere Darstellung siehe in I⁶.

²² Auf unberechtigte Vernachlässigungen dieser Korrektur bei anderen Autoren ist schon I⁶ näher eingegangen worden.

²³ Dieser Wert ist z. B. bei UBELOHDE, Zur Viskosimetrie, 1940 S. 32 zu finden.

Bei den hier vorliegenden Ergebnissen soll am Beispiel des NaCl durch Gegenüberstellung der unkorrigierten Zähigkeitswerte (also $C = 1$) mit den korrigierten der Einfluß dieser Korrektur deutlich gemacht werden²² (siehe Tab. 3).

Durch die Benutzung von UBBELOHDE-Viskosimetern und unter Anwendung einer von COX und WOLFENDEN⁷ angegebenen Differentialmethode konnten die Ausflußzeiten auf einige hundertstel Promille genau bestimmt werden.

Die Temperatur wurde innerhalb der Meßdauer (ca. 1 Stunde) mit einem Thermostatsystem (Höplereinsatzthermostat Typ *E* und ein Ultrathermostat nach HÖPLER Typ *NB*) auf $0,002^\circ\text{C}$ konstant gehalten, wobei zur Temperaturablesung 6 Beckmannthermometer ($1/100^\circ\text{-Teilung}$ über 5°C -Skalenbereich) mit aneinander anschließenden Temperaturbereichen (15° bis 20°C , 20° bis 25°C usw.) dienten, die unter Benutzung eines Ablesemikroskops mit Okularmikrometer eine Ablesung von $0,001^\circ\text{C}$ zulassen.

Gegenüber der in I⁶ beschriebenen Methode zur Zeitmessung wurde folgende Anordnung zur bequemerem Zeitregistrierung getroffen.

Durch einen selbstanlaufenden AEG-Synchrodoppelmotor (Typ *DSSE* 1/30 Sekunde — 220 V 50 Hz) wird ein Papierstreifen mit einem Vorschub von ca. 7 cm/sec bewegt, auf den von einer astronomischen Uhr (Ganggenauigkeit ± 1 Sekunde in der Woche) in Verbindung mit einem Relaiskreis I in Abständen von 1 Sekunde Zeitmarken aufgebracht werden. Auf diesen Streifen werden dann über einen Relaiskreis II mit einem Tastschalter die Meniskendurchgänge bei Beginn und Ende des Ausflusses der Viskosimeter registriert. Da hierbei die Ausflußzeiten nicht mehr wie in I⁶ mit einer Stoppuhr auf die astronomische Uhr bezogen werden müssen, sondern direkt aus den Zeitmarken dieser Uhr abzulesen sind, entfällt der auf der Reglage-ungenauigkeit der Stoppuhr beruhende Fehler.

Zum Ansetzen der Lösungen wurde Aqua bidestill. mit einer spez. Leitfähigkeit von $\approx 20^\circ = 1,0 - 1,3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ benutzt. Die Salze waren garantiert reine Präparate der Firma Merck. Eine besondere Reinigung der Salze war unnötig, wie schon in I⁶ näher abgeschätzt.

Dichte der Lösungen

Zur Bestimmung der relativen Zähigkeiten η_r ist nach Gl. (3) die Kenntnis der relativen Dichte $\varrho_r = \frac{\varrho}{\varrho_0}$ notwendig²⁴.

Während für das Salz NaCl Dichtewerte für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen den Tabellenwerken²⁵ entnommen werden konnten, waren für die Salze FeCl_2 , Li_2SO_4 und CeCl_3 die Angaben nur unvollständig oder gar nicht vorhanden. Es wurden daher Relativ-

²⁴ Der Einfluß des Auftriebes in Luft auf die relativen Dichten kann vernachlässigt werden, wie schon in I⁶ gezeigt wurde.

²⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, H. STAUDE, J. D'ANS und E. LAX, Gmelin Handbuch.

messungen der Dichte einer Lösung mit 6 Pyknometern (Pyknometer-volumen ca. 100 ml) in einem Konzentrationsbereich von 0,001 bis 0,2 Mol/Liter für Temperaturen zwischen 15° und 40°C durchgeführt. Jeder einzelne Dichtewert wurde als Mittel aus drei Einzelmessungen gewonnen und zwar auf etwa ein hundertstel Promille reproduzierbar (Streuung der Werte ist der Tab. 2 zu entnehmen).

Mit diesen Werten wurde eine Interpolationsformel für die Konzentrationsabhängigkeit der relativen Dichte bei einer bestimmten Temperatur nach der Gleichung von Root²⁶ aufgestellt:

$$\varrho_r = \frac{\varrho}{\varrho_0} = 1 + a\gamma - b\gamma'^{1/2}, \quad (5)$$

wobei die Koeffizienten a und b für jede Temperatur von uns mit der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt wurden. Tab. 1 gibt die ermittelten Koeffizienten a und b der Salze $FeCl_2$, Li_2SO_4 und $CeCl_3$ für die verschiedenen Temperaturen an. Tab. 2 zeigt am Beispiel des $CeCl_3$, daß die mittels Gl. (5) interpolierten Werte mit den von uns experimentell bestimmten Werten bis auf wenige hundertstel Promille übereinstimmen. Hier ist zu beachten, daß die Genauigkeit in der Bestimmung der ϱ_r hier sogar um etwa eine Zehnerpotenz schlechter sein darf, also nur etwa ein zehntel Promille zu betragen braucht, da in der Funktion φ [siehe Gl. (2)], die ja auf ca. 1% genau bestimmt werden soll, bei den vorliegenden Salzen höheren Valenztyps $\tau_r \gg \varrho_r$ ist.

Tabelle 1

Elektrolyt	$t^\circ C$	a (Mol/Lit) ⁻¹	b (Mol/Lit) ^{-3/2}	Elektrolyt	$t^\circ C$	a (Mol/Lit) ⁻¹	b (Mol/Lit) ^{-3/2}
Li_2SO_4	15,1	0,0974	0,0074	$FeCl_2$	15,5	0,1151	0,0089
	20	0,0974	0,0080		18	0,1142	0,0090
	25	0,0973	0,0084		25	0,1134	0,0092
	30	0,0980	0,0110		30	0,1128	0,0092
	35	0,0982	0,0117		35	0,1124	0,0094
	42,5	0,0985	0,0125		42,5	0,1119	0,0097
$CeCl_3$	15	0,2318	0,0074				
	18	0,2311	0,0061				
	25	0,2296	0,0044				
	35	0,2280	0,0035				
	42,5	0,2262	0,0027				

²⁶ W. C. Root, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 850.

Tabelle 2. $CeCl_3$

γ ($\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}$)	15°C		25°C		35°C	
	$\varrho_r \text{ exp.}$	$\varrho_r \text{ ber.}$	$\varrho_r \text{ exp.}$	$\varrho_r \text{ ber.}$	$\varrho_r \text{ exp.}$	$\varrho_r \text{ ber.}$
0,001	1,00023 ₂ $\pm 6 \cdot 10^{-6}$	1,00023	1,000229 $\pm 2 \cdot 10^{-6}$	1,000229	1,000225 $\pm 1 \cdot 10^{-6}$	1,00022
0,005	1,00115 ₄ $\pm 4 \cdot 10^{-6}$	1,00115	1,00116 ₅ $\pm 2 \cdot 10^{-6}$	1,00114	1,00113 ₁ $\pm 1 \cdot 10^{-6}$	1,00113
0,010	1,00231 ₃ $\pm 6 \cdot 10^{-6}$	1,00231	1,00228 ₈ $\pm 3 \cdot 10^{-6}$	1,00229	1,00227 ₆ $\pm 2 \cdot 10^{-6}$	1,00227
0,050	1,01151 ₁ $\pm 1 \cdot 10^{-5}$	1,01150	1,01142 ₃ $\pm 6 \cdot 10^{-6}$	1,01143	1,01135 ₈ $\pm 1 \cdot 10^{-5}$	1,01136
0,1936	1,04430 ₇ $\pm 6 \cdot 10^{-6}$	1,04430	1,04412 ₁ $\pm 1 \cdot 10^{-5}$	1,04411	1,04387 ₅ $\pm 1 \cdot 10^{-5}$	1,04388

Ergebnisse

Aus den Tab. 3 bis 6 können der Spalte 2 die nach Gl. (5) berechneten relativen Dichten und der Spalte 3 die mit Berücksichtigung der HAGENBACH-Korrektur experimentell bestimmten relativen Zähigkeitswerte entnommen werden²⁷. Die relativen Zähigkeiten in Spalte 4 sind nach Gl. (1) berechnet, wobei die in dieser Gleichung auftretenden Koeffizienten A und B aus unseren Meßergebnissen mittels Ausgleichsrechnung bestimmt wurden. Die Werte dieser Koeffizienten können der jeweils jeder einzelnen Tabelle vorangestellten Gleichung für $\eta_r - 1$ für jede Temperatur entnommen werden. Die letzte Spalte gibt die sich aus den Messungen ergebenden ψ -Werte an. In Tab. 3 wird noch eine Spalte für die experimentell bestimmten relativen Zähigkeiten ohne Berücksichtigung der HAGENBACH-Korrektur (abgekürzt: $[\eta_r - 1] \cdot 10^4$ o. Korr. eingefügt [siehe Gl. (4) u. Gl. (5)]).

 $NaCl$

Die Abhängigkeit des B -Koeffizienten von der Temperatur für $NaCl$ gibt die Abb. 1 wieder, in der die B -Werte der anderen von uns gemessenen Salze des 1—1 Typs (siehe I⁶), NH_4Cl und KJ , miteingetragen sind, um aus der Lage der Kurven zueinander u. a. den Einfluß der „Radienvhältnisse“ hervortreten zu lassen. Eine eingehende Diskussion über die Zusammenhänge der Temperaturabhängigkeit von B mit der Struktur des Lösungsmittels und dem Verhalten der gelösten Ionen

²⁷ Statt der η_r und ϱ_r -Werte sind ihre mit 10^4 multiplizierten Abweichungen von 1 in der Spalte eingetragen, um so eine bessere Übersicht zu ermöglichen.

Tabelle 3. *NaCl*Für 12,5°C: $\eta_r - 1 = + 0,0058 \sqrt{\gamma} + 0,0616 \gamma + 0,0088 \gamma^2$

γ $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ o. Korrr.	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)^{-1/2}$
0,00100	0,44	2,4	2,5	2,4	0,0078
0,00200	0,88	3,6	3,8	3,8	0,0084
0,00500	2,19	6,9	7,2	7,2	0,0102
0,01000	4,37	11,5	11,9	12,0	0,0119
0,02000	8,74	20,1	20,6	20,5	0,0145
0,20006	85,73	149,8	152,7	152,7	0,0341
0,40022	169,46	292,1	297,3	297,3	0,0470
0,50034	210,82	364,3	371,1	371,1	0,0524

Für 15°C: $\eta_r - 1 = 0,0058 \sqrt{\gamma} + 0,0660 \gamma + 0,0086 \gamma^2$

γ $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ o. Korrr.	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)^{-1/2}$
0,00100	0,43	2,4	2,5	2,5	0,0079
0,00200	0,87	3,7	3,9	3,9	0,0086
0,00500	2,17	7,0	7,4	7,4	0,0104
0,01000	4,34	11,8	12,3	12,4	0,0123
0,02000	8,65	20,8	21,4	21,5	0,0151
0,20004	84,96	158,3	161,4	161,4	0,0360
0,40016	167,99	308,0	314,6	314,5	0,0497
0,50025	209,02	384,2	392,5	392,6	0,0555

Für 25°C: $\eta_r - 1 = 0,0062 \sqrt{\gamma} + 0,0793 \gamma + 0,008 \gamma^2$

γ $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ o. Korrr.	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)^{-1/2}$
0,00100	0,42	2,5	2,7	2,7	0,0084
0,00200	0,84	4,1	4,3	4,3	0,0096
0,00500	2,11	7,7	8,2	8,3	0,0116
0,01000	4,11	13,4	14,1	14,1	0,0141
0,02000	8,40	23,8	24,7	24,6	0,0174
0,20000	82,68	176,0	189,4	189,5	0,0423
0,40000	163,74	353,5	369,1	369,2	0,0583
0,50000	203,85	442,7	460,3	460,3	0,0650

Tabelle 3 (Fortsetzung)

 Für 35 °C: $\eta_r - 1 = 0,0065 \sqrt{\gamma} + 0,0901 \gamma + 0,0071 \gamma^2$

γ $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)$	$(\eta_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ o. Korrr.	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)^{-1/2}$
0,00099	0,41	2,6	2,9	2,9	0,0092
0,00199	0,83	4,2	4,7	4,7	0,0104
0,00499	2,07	8,5	9,1	9,2	0,0128
0,00999	4,10	14,6	15,4	15,5	0,0154
0,01999	8,25	26,1	27,2	27,2	0,0192
0,19999	81,30	197,9	212,2	212,1	0,0474
0,39990	161,21	392,0	412,7	412,8	0,0652
0,49985	200,90	481,7	514,0	514,0	0,0727

 Für 42,5 °C: $\eta_r - 1 = 0,0071 \sqrt{\gamma} + 0,0982 \gamma + 0,0058 \gamma^2$

γ $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)$	$(\eta_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ o. Korrr.	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)^{-1/2}$
0,00099	0,41	2,8	3,1	3,2	0,0098
0,00199	0,82	4,4	5,3	5,1	0,0118
0,00499	2,06	8,9	10,1	9,9	0,0144
0,00999	4,10	14,9	16,9	16,9	0,0169
0,01999	8,24	26,3	29,5	29,7	0,0208
0,19997	81,22	210,1	230,5	230,4	0,0515
0,39989	161,03	409,2	446,7	446,8	0,0706
0,49983	200,58	510,1	555,3	555,4	0,0785

 Tabelle 4. Li_2SO_4

 Für 15,1 °C: $\eta_r - 1 = 0,0160 \sqrt{\gamma} + 0,512_0 \gamma + 0,071 \gamma^2$

γ $\left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)$	$(\eta_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}}\right)^{-1/2}$
0,00085	0,8	8,9	8,9	0,0306
0,00172	1,7	15,4	15,4	0,0372
0,00423	4,1	31,9	32,0	0,0490
0,00858	8,3	58,8	58,7	0,0635
0,01694	16,3	107,6	107,7	0,0827
0,04290	41,1	252,2	253,8	0,1218
0,08579	81,7	491,0	490,8	0,1676
0,17348	163,5	976,1	975,3	0,2344

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Für 20°C: $\eta_r - 1 = 0,0165 \sqrt{\gamma} + 0,509_6 \gamma + 0,067 \gamma^2$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00084	0,8	9,0	9,1	0,0309
0,00171	1,7	15,5	15,5	0,0374
0,00423	4,1	32,2	32,3	0,0495
0,00857	8,3	58,9	58,9	0,0637
0,01692	16,3	107,9	107,9	0,0824
0,04285	41,0	253,6	253,8	0,1225
0,08571	81,5	490,0	489,9	0,1674
0,17332	163,0	972,9	972,0	0,2336

Für 25°C: $\eta_r - 1 = 0,0167 \sqrt{\gamma} + 0,507_6 \gamma + 0,064 \gamma^2$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00084	0,8	9,2	9,1	0,0316
0,00171	1,7	15,6	15,6	0,0377
0,00422	4,1	32,1	32,3	0,0494
0,00856	8,3	59,3	59,0	0,0641
0,01690	16,3	107,4	107,8	0,0826
0,04280	40,9	253,3	253,3	0,1224
0,08559	81,3	488,7	488,6	0,1671
0,17309	162,6	969,2	968,5	0,2330

Für 30°C: $\eta_r - 1 = 0,0169 \sqrt{\gamma} + 0,505_8 \gamma + 0,066 \gamma^2$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00084	0,8	9,3	9,2	0,0320
0,00171	1,7	15,7	15,7	0,0379
0,00854	8,3	58,5	58,9	0,0632
0,01690	16,3	107,8	107,7	0,0829
0,04276	41,0	252,8	252,9	0,1222
0,08545	81,2	487,9	487,8	0,1669
0,17278	161,9	967,4	966,8	0,2327

Tabelle 4 (Fortsetzung)

 Für 35°C: $\eta_r - 1 = 0,0170 \sqrt{\gamma} + 0,504_8 \gamma + 0,062 \gamma^2$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-\frac{1}{2}}$
0,00084	0,8	9,2	9,2	0,0317
0,00170	1,7	15,7	15,7	0,0380
0,00421	4,1	32,3	32,4	0,0498
0,01684	16,4	107,6	107,7	0,0829
0,04266	41,0	252,6	252,7	0,1223
0,08531	81,2	487,3	487,1	0,1668
0,17250	161,7	965,1	964,7	0,2324

 Für 42,5°C: $\eta_r - 1 = 0,0173 \sqrt{\gamma} + 0,502_0 \gamma + 0,060 \gamma^2$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-\frac{1}{2}}$
0,00084	0,9	9,4	9,3	0,0324
0,00169	1,7	15,8	15,8	0,0383
0,00420	4,2	32,4	32,5	0,0499
0,00851	8,3	58,9	59,0	0,0638
0,01680	16,4	107,6	107,6	0,0830
0,04255	41,1	251,9	252,0	0,1221
0,08508	81,3	485,5	485,2	0,1664
0,171999	161,7	960,5	960,1	0,2316

 Tabelle 5. $FeCl_2$

 Für 15,5°C: $\eta_r - 1 = 0,0150 \sqrt{\gamma} + 0,399_0 \gamma$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-\frac{1}{2}}$
0,00099	1,2	8,3	8,7	0,0264
0,00198	2,3	13,5	14,6	0,0303
0,00496	5,7	30,0	30,3	0,0426
0,00992	11,3	54,5	54,5	0,0547
0,01985	22,6	100,4	100,3	0,0713
0,04962	57,1	231,5	231,4	0,1039
0,09924	111,4	443,2	443,2	0,1407
0,19852	220,6	858,6	858,9	0,1928
0,29773	328,2	1269,9	1269,8	0,2328

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Für 18°C: $\eta_r - 1 = 0,0151 \sqrt{\gamma} + 0,399_6 \gamma$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\eta^p \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00099	1,2	8,4	8,7	0,0267
0,00198	2,3	13,7	14,7	0,0307
0,00496	5,7	30,8	30,5	0,0437
0,00991	11,2	55,0	54,7	0,0553
0,01984	22,4	100,8	100,5	0,0716
0,04959	55,6	231,7	231,7	0,1040
0,09919	110,5	444,1	443,9	0,1411
0,19838	218,5	859,7	859,9	0,1931
0,29750	325,2	1271,1	1271,2	0,2330

Für 25°C: $\eta_r - 1 = 0,0164 \sqrt{\gamma} + 0,402_0 \gamma + 0,006 \gamma^2$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\eta^p \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00099	1,1	9,4	9,1	0,0299
0,00198	2,3	15,1	15,3	0,0339
0,00495	5,6	31,3	31,3	0,0445
0,00990	11,1	56,5	56,0	0,0567
0,01980	22,2	102,6	102,7	0,0729
0,04951	55,2	235,7	235,6	0,1059
0,09903	109,6	450,0	450,3	0,1429
0,19804	216,8	871,5	871,4	0,1958
0,29696	322,4	1289,0	1288,4	0,2365

Für 30°C: $\eta_r - 1 = 0,0166 \sqrt{\gamma} + 0,402_1 \gamma + 0,005 \gamma^2$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\eta^p \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00099	1,1	9,5	9,2	0,0302
0,00198	2,2	15,2	15,3	0,0342
0,00494	5,6	31,4	31,5	0,0447
0,00987	11,0	56,4	56,2	0,0568
0,01974	22,1	102,6	102,7	0,0732
0,04944	55,0	235,8	235,8	0,1060
0,09888	108,9	450,5	450,3	0,1432
0,19774	214,9	871,0	871,0	0,1959
0,29649	319,6	1287,6	1287,3	0,2365

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Für 35° C: $\eta_r - 1 = 0,0172 \sqrt{\gamma} + 0,405_3 \gamma + 0,012 \gamma^2$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\eta_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00098	1,1	9,5	9,4	0,0304
0,00197	2,1	15,7	15,6	0,0353
0,00494	5,5	32,0	32,1	0,0455
0,00987	11,0	57,2	57,1	0,0576
0,01975	21,9	104,2	104,2	0,0742
0,04936	54,4	238,8	238,5	0,1075
0,09871	108,0	455,1	455,3	0,1448
0,19739	213,6	881,0	881,1	0,1983
0,29596	317,5	1303,8	1303,4	0,2397

Für 40° C: $\eta_r - 1 = 0,0178 \sqrt{\gamma} + 0,413_0 \gamma + 0,019 \gamma^2$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\eta_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00098	1,1	9,6	9,6	0,0306
0,00197	2,1	16,1	16,0	0,0363
0,00492	5,5	32,8	32,8	0,0468
0,00985	10,8	58,3	58,4	0,0587
0,01970	21,7	106,5	106,4	0,0758
0,04926	54,0	243,4	243,4	0,1097
0,09853	107,2	464,5	464,6	0,1479
0,19701	211,9	900,2	900,0	0,2028
0,29539	315,0	1333,9	1333,3	0,2454

Tabelle 6. CeCl_3

Für 15° C: $\eta_r - 1 = 0,0303 \sqrt{\gamma} + 0,524_0 \gamma + 0,110 \gamma^2 + 0,22 \gamma^3$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\eta_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00100	2,3	14,8	14,8	0,0467
0,00200	4,6	23,7	23,9	0,0531
0,00500	11,6	47,9	47,7	0,0677
0,01000	23,1	82,5	82,8	0,0825
0,02001	46,2	148,2	148,1	0,1048
0,05002	115,1	332,9	332,8	0,1488
0,09955	228,6	630,0	630,3	0,1997
0,19373	443,1	1206,1	1206,2	0,2732
0,29027	668,6	1831,0	1830,8	0,3398

Tabelle 6 (Fortsetzung)

Für 18 °C: $\eta_r - 1 = 0,0306 \sqrt{\gamma} + 0,536_2 \gamma + 0,111 \gamma^2 + 0,18 \gamma^3$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-\frac{1}{2}}$
0,00100	2,3	15,0	15,0	0,0474
0,00200	4,6	24,4	24,4	0,0546
0,00500	11,5	48,4	48,5	0,0685
0,01000	23,0	84,2	84,3	0,0842
0,02000	46,0	151,0	150,9	0,1068
0,05000	114,9	339,9	339,6	0,1519
0,09950	228,0	642,8	643,1	0,2037
0,19361	442,2	1228,1	1227,5	0,2791
0,29009	664,6	1857,9	1857,6	0,3449

Für 25 °C: $\eta_r - 1 = 0,0310 \sqrt{\gamma} + 0,555_5 \gamma + 0,112 \gamma^2 + 0,11 \gamma^3$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-\frac{1}{2}}$
0,00099	2,3	15,3	15,3	0,0485
0,00199	4,5	24,9	24,9	0,0557
0,00499	11,4	49,7	49,6	0,0703
0,00998	22,9	86,2	86,5	0,0862
0,01997	45,7	155,5	155,2	0,1100
0,04992	114,1	349,5	349,5	0,1564
0,09933	226,8	661,7	661,6	0,2099
0,19325	441,1	1258,9	1259,5	0,2864
0,28951	660,5	1895,8	1895,5	0,3523

Für 35 °C: $\eta_r - 1 = 0,0315 \sqrt{\gamma} + 0,572_0 \gamma + 0,111 \gamma^2 + 0,04 \gamma^3$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10^4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta_r - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-\frac{1}{2}}$
0,00099	2,2	15,6	15,6	0,0495
0,00199	4,5	25,5	25,4	0,0571
0,00498	11,3	50,6	50,6	0,0717
0,00995	22,7	88,5	88,4	0,0887
0,01990	45,3	158,4	158,7	0,1122
0,04976	113,1	356,9	357,7	0,1599
0,09906	224,9	677,1	677,0	0,2151
0,19260	436,6	1282,9	1283,9	0,2923
0,28851	653,6	1922,1	1921,5	0,3578

Tabelle 6 (Fortsetzung)

 Für 42,5° C: $\eta_r - 1 = 0,0321 \sqrt{\gamma} + 0,579_0 \gamma + 0,119 \gamma^2 + 0,03 \gamma^3$

$\gamma \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)$	$(\varrho_r - 1) 10_4$	$(\eta_r - 1) 10^4$ exp.	$(\eta - 1) 10^4$ ber.	$\psi \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-1/2}$
0,00099	2,2	15,9	15,9	0,0504
0,00198	4,5	25,8	25,7	0,0579
0,00496	11,2	51,4	51,3	0,0729
0,00925	22,4	89,2	89,5	0,0895
0,01985	44,8	160,8	160,6	0,1141
0,04961	111,9	361,5	361,7	0,1623
0,09877	222,5	685,0	684,6	0,2179
0,19200	432,0	1301,8	1303,3	0,2970
0,28757	646,8	1946,2	1944,5	0,3626

in der Lösung soll erst nach Vorliegen des gesamten experimentellen Materials durchgeführt werden.

Der Abb. 1 entnimmt man ferner, daß bei diesen Salzen der *B*-Koeffizient sich nicht linear mit der Temperatur ändert, daß der Temperaturkoeffizient aber stets positiv ist.

Während für *NaCl* bei 25°C schon Meßergebnisse von JONES und CHRISTIAN²⁸ vorliegen, die recht gut mit unseren übereinstimmen,

$$A_{J. u. Chr.} = 0,0067;$$

$$A_{theor.} = 0,0060;$$

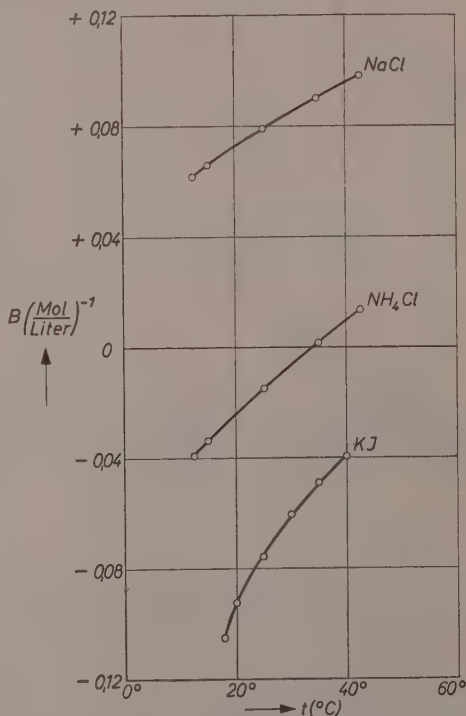
$$A = 0,0062$$

eigene Messung und

$$B_{J. u. Chr.} = 0,07866;$$

$$B = 0,0793$$

eigene Messung,


 Abb. 1. Der *B*-Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für *NaCl*, *NH₄Cl* und *KJ* (siehe I⁹)

wird für 18°C von COX und WOLFENDEN⁷ ein B -Wert angegeben, den die Autoren aus älteren Meßergebnissen und aus höher konzentrierten Lösungen errechnet haben (wo aber schon ein Glied $D\gamma^2$ berücksichtigt werden müßte (siehe Anm. 14), der stark von dem Wert abweicht, den man für 18°C unserer Abb. 1 entnehmen kann.

$B_{C. u. W.} = 0,074$; $B = 0,070$ (siehe Abb. 1).

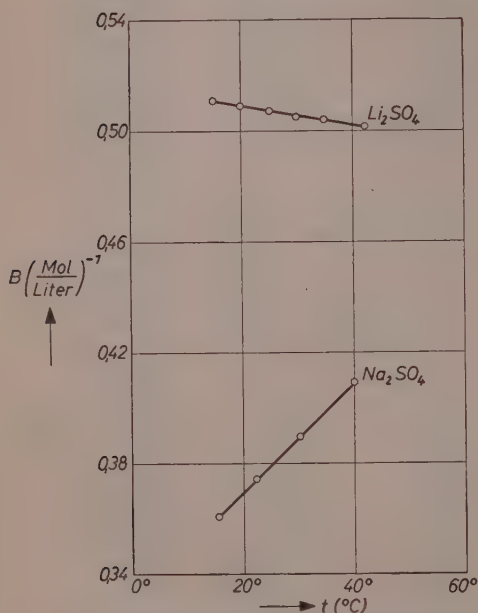


Abb. 2. Der B -Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für Li_2SO_4 und Na_2SO_4 (siehe I⁶)

Tab. 7 zeigt eine gute Übereinstimmung der experimentellen A -Werte mit den nach FALKENHAGEN theoretisch berechenbaren in ihrer Absolutgröße wie in ihrer Temperaturabhängigkeit.

Li_2SO_4

Entgegen den bisherigen Voraussagen^{6, 9, 10}, daß der Temperaturkoeffizient von B stets positiv ist, kann in nebenstehender Abb. 2 am Li_2SO_4 zum erstenmal gezeigt werden²⁹, daß auch negative Temperaturkoeffizienten möglich sind. Interessant ist hierbei, daß trotz des negativen Temperaturkoeffizienten für B der Temperaturkoeffizient für A in guter Übereinstimmung mit der

FALKENHAGENSCHEN Theorie positiv bleibt. Weiterhin ist bemerkenswert, daß andere Salze dieses Valenztyps 1—2, Na_2SO_4 (siehe I⁶) und K_2SO_4 (JONES und STAUFFER³⁰), positive Temperaturkoeffizienten für

²⁹ Beim $FeCl_3$ wurde von uns ebenfalls ein negativer Temperaturkoeffizient von B beobachtet (siehe Anm. 8), der einen Einfluß der Hydrolyse auf die Zähigkeiten wäßriger Lösungen vermuten läßt. Um diesen Hydrolyseeinfluß genauer zu untersuchen, sollen demnächst am hydrolysierenden $BeSO_4$ Messungen durchgeführt werden.

³⁰ G. JONES und R. E. STAUFFER, J. Amer. chem. Soc. 62 (1940) 336.

B haben, womit die Sonderstellung des Li auch im Hinblick auf die Zähigkeiten wäßriger elektrolytischer Lösungen hervortritt.

Tabelle 7

$t^{\circ}C$	A expr.	A theor.
12,5	0,0058	0,0058
15	0,0058	0,0059
25	0,0062	0,0060
35	0,0065	0,0062
42,5	0,0071	0,0064

$$A \text{ in } \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right) - \frac{1}{2}$$

Tab. 8 zeigt eine hervorragende Übereinstimmung der experimentell ermittelten A -Werte mit den theoretisch berechenbaren.

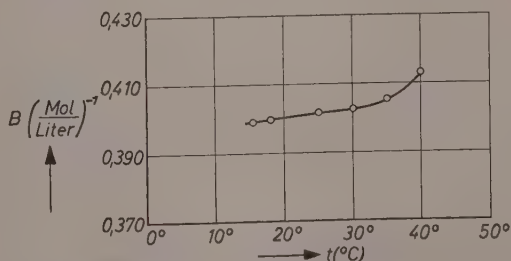
Tabelle 8

$t^{\circ}C$	A expr.	A theor.
15,1	0,0160	0,0160
20	0,0165	0,0164
25	0,0167	0,0166
30	0,0169	0,0168
42,5	0,0173	0,0172

$$A \text{ in } \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right) - \frac{1}{2}$$

$FeCl_2$:

Nach Abb. 3 ergibt sich für das $FeCl_2$ ein schwach positiver Temperaturkoeffizient für B im Gegensatz zu dem negativen für das $FeCl_3$. Dieses Verhalten läßt sich vielleicht teilweise aus dem nur sehr geringen


 Abb. 3. Der B -Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für $FeCl_2$

hydrolysierenden Einfluß^{31, 32, 33} des $FeCl_2$ im Vergleich zu dem des $FeCl_3$ verstehen. Ein Vergleich der in Tab. 9 angegebenen experimentell bestimmten A -Werte mit den theoretisch berechenbaren zeigt eine befriedigende Übereinstimmung.

Tabelle 9

$t^{\circ}C$	A <i>expr.</i>	A <i>theor.</i>
15,5	0,0150	0,0163
18	0,0151	0,0164
25	0,0164	0,0167
30	0,0166	0,068
35	0,0172	0,0170
40	0,0178	0,0174

$$A \text{ in } \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right) - \frac{1}{2}$$

$CeCl_3$:

Am $CeCl_3$ wird ein starker positiver Temperaturkoeffizient von B (Abb. 4) beobachtet. Vergleicht man die bei $18^{\circ}C$ und $25^{\circ}C$ ermittelten B -Werte für $CeCl_3$ und $LaCl_3$,

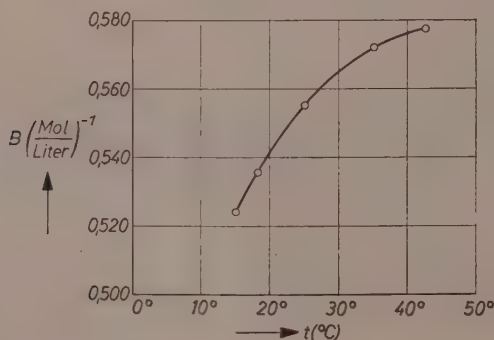


Abb. 4. Der B -Koeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur für $CeCl_3$.

³¹ B. O. A. HEDSTRÖM, Arkiv for Kemi, 5 (1953) 457/467.

³² E. DEISS und G. SCHIKORR, Z. anorg. Chem. 172 (1928) 33.

³³ A. F. WEELS, „Structural Inorganic Chemistry“ 2nd ed. Oxford 1950.



für 18° C: $B = 0,536$ eigene Messung;

für 25° C: $B = 0,555$ „ „



für 18° C: $B = 0,516$ COX und WOLFENDEN⁷;

für 25° C: $B = 0,567$ JONES und STAUFFER³⁰;

so ist das fast gleichartige Verhalten dieser Salze (gleicher Ladungstyp, wenig voneinander abweichende Kristallgitterionenradien) auf die Zähigkeiten wäßriger Lösungen evident. Da uns die Ionenbeweglichkeit des Ce-Ions nur für 25° C bekannt ist³⁴ ($l_{\text{Ce}} = 69,8$), kann der A -Wert nur für diese Temperatur berechnet werden. Für 25° C ergibt sich dann:

$$A_{\text{expr.}} = 0,031; A_{\text{theor.}} = 0,030 \left(\frac{\text{Mol}}{\text{Lit}} \right)^{-\frac{1}{2}}.$$

Herrn Prof. E. HÜCKEL, in dessen Abteilung diese Arbeit durchgeführt wurde, möchte ich wieder für sein förderndes Interesse und viele wertvolle Ratschläge besonders herzlich danken.

Herrn Prof. W. WALCHER danke ich für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln.

Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* ermöglichte mir durch die Gewährung einer Beihilfe die experimentelle Durchführung dieser Arbeit, wofür ich ihr hiermit bestens danke.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg/Lahn, Theoret. Abtlg.

Druckfehlerberichtigung zur Mitteilung I

[Z. physik. Chem. Neue Folge 5 (1955) 154]

Auf S. 162 sind auch die beiden letzten Terme der rechten Seite der Gl. (11) für $\gamma = 1$ (Mol/Liter) zu nehmen.

Auf S. 181 gelten in Tab. 3 für 35° C statt der Konzentrationswerte: 0,01995 0,04987 0,09671 0,19947; jetzt die Werte: 0,01991 0,04978 0,09655 0,19913.

Auf S. 183, Tab. 5 (für 22° C), muß der für $\gamma = 0,0100$ Mol/Liter angegebene Wert für $(\eta_r - 1) 10^4_{\text{expr.}}$ statt 50,6 richtig 52,6 heißen.

³⁴ F. H. SPEDDING und C. F. MILLER, J. Amer. chem. Soc. 74 (1952) 2055, 2778.

Hochverdichteter Wasserdampf III. Ionendissoziation von HCl , KOH und H_2O in überkritischem Wasser

Von

E. U. FRANCK

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. 3. 56)

Zusammenfassung

Die elektrolytische Leitfähigkeit von HCl und KOH in H_2O wurde bis $700^\circ C$ und maximal 2800 at gemessen. Danach verhält sich die Äquivalentleitfähigkeit des KOH ähnlich der des KCl . Sie erreicht maximal $900 \text{ cm}^2/\text{Ohm} \cdot \text{mol}$ bei $500^\circ C$ und bei der Dampfdichte $\rho = 0,6 \text{ g/cm}^3$ (Molenbruch $x(KOH) = 1,8 \cdot 10^{-4}$). Die „Extrabeweglichkeit“ der H^+ - und OH^- -Ionen trägt bei $t \geq 400^\circ C$ und $\rho \leq 0,6$ nur noch 10% und weniger zur Beweglichkeit dieser Ionen bei. Die Dissoziationskonstanten $K(KOH)$ nehmen von etwa 10^{-5} auf 10^{-2} mol/l zu, wenn ρ von 0,3 auf 0,8 wächst. Die Werte für $K(HCl)$ sind 10- bis 100fach kleiner. Bei $\rho = \text{const.}$ nimmt die Ionenbildung mit steigender Temperatur stets ab. Energie und Entropie der Dissoziation werden errechnet. Eine Gleichung für das Ionenprodukt $K_w = a(H^+) \cdot a(OH^-) = f(\rho, T)$ für reines, überkritisches Wasser wird abgeleitet. Danach nimmt K_w bei $\rho = \text{const.}$ monoton mit der Temperatur zu.

Einleitung und Problemstellung

In vorangegangenen Arbeiten^{1, 2} wurde die elektrolytische Leitfähigkeit von Kaliumchlorid in überkritischem Wasser gemessen und die Dissoziationskonstanten des Salzes daraus berechnet. Danach ist KCl bei Lösungsdichten unter $0,7 \text{ g/cm}^3$ nur ein mittelstarker oder sogar schwacher Elektrolyt. Man kann vermuten, daß ein Teil des Chlorids unter diesen Bedingungen hydrolysiert. Beobachtungen an Wasserdampf bis zu 300 at über flüssigen $NaCl$ -Lösungen, die von

^{1, 2} E. U. FRANCK, „Hochverdichteter Wasserdampf“, I und II, Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 92, 107.

FUCHS³ diskutiert wurden, deuten darauf hin. BRINER und Mitarb.⁴ beobachteten Hydrolyse von Alkalichloriden, über die bei Temperaturen bis 900° C Wasserdampf von Atmosphärendruck strömte. Als Beitrag zur Beantwortung dieser Frage soll hier die Ionendissoziation von *HCl* und *KOH* in überkritischem, hochverdichtetem Wasserdampf untersucht werden.

Zunächst wurde die elektrolytische Äquivalentleitfähigkeit Λ dieser Stoffe gemessen. Die Extrabeweglichkeit der Wasserstoff- und Hydroxyl-Ionen wird abgeschätzt und Werte für die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung (Λ_0) im überkritischen Dampf ermittelt. Aus Λ und Λ_0 ergeben sich Dissoziationsgrade und Dissoziationskonstanten, deren Temperatur- und Dichteabhängigkeit sich durch die Hydratation der Ionen deuten läßt.

Ausgehend von Messungen von NOYES⁵ über das Ionenprodukt flüssigen Wassers bei 306° C lassen sich aus der gefundenen *HCl*-Dissoziation Schlüsse auf die Eigendissoziation des überkritischen Wassers als Funktion von Temperatur und Dichte ziehen.

Äquivalentleitfähigkeit von *HCl* und *KOH*

In dem schon früher benutzten Druckgefäß¹ wurde die spezifische elektrolytische Leitfähigkeit κ wäßriger *HCl*- und *KOH*-Lösungen bis 700° C und bis zu Drucken von maximal 2800 at gemessen. Der Molenbruch *HCl* bzw. *KOH* betrug stets $1,8 \cdot 10^{-4}$ (entspr. 0,01 m unter Normalbedingungen). Verdünntere Lösungen wurden wegen der hier stärkeren Korrosion nicht untersucht. Die Abb. 1 und 2 enthalten die Ergebnisse. Aufgetragen ist die Äquivalentleitfähigkeit $\Lambda = \kappa/c$ gegen die Gesamtdichte der Lösung ρ . Die Konzentration des Gelösten wird in mol/1000 cm³ gemessen. ρ wurde aus Temperatur und Druck nach dem P - ρ - t -Diagramm von KENNEDY⁶ ermittelt.

Wie der Vergleich der Abb. 1 mit den früher gemessenen Leitfähigkeitskurven für *KCl* zeigt, unterscheiden sich die Absolutbeträge von Λ im Maximum nicht mehr als um 10%. Doch ist für *HCl* das

³ O. FUCHS, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 101.

⁴ E. BRINER und N. GAGNAUX, Helv. chim. Acta **31** (1948) 551; E. BRINER und P. ROTH, Helv. chim. Acta **31** (1948) 1352.

⁵ A. A. NOYES, A. C. MELCHER, H. C. COOPER und G. W. EASTMAN, Z. physik. Chem. **70** (1910) 335. Vgl. a. d. Sammelbd.: A. NOYES u. Mitarb., Public. Carnegie Inst. Wash. **63** (1907).

⁶ G. C. KENNEDY, Amer. J. Sci. **248** (1950) 540.

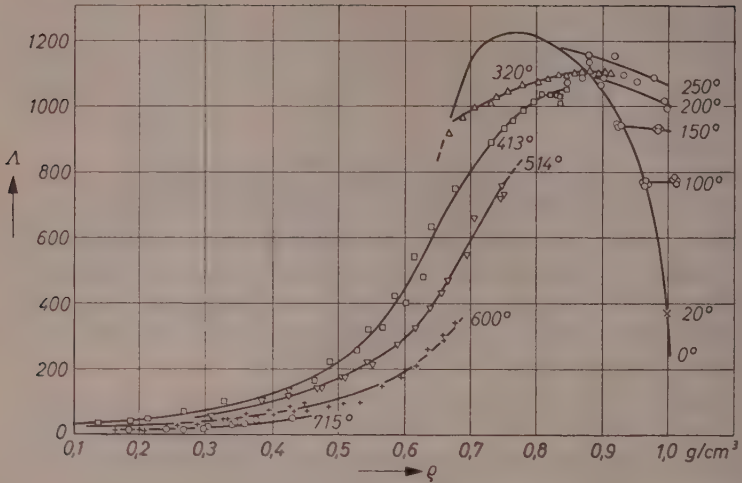
$\text{cm}^2/\text{Ohm-mol}$ 

Abb. 1. Äquivalentleitfähigkeit Λ von HCl in $\text{HCl-H}_2\text{O}$ -Lösungen in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur. Molenbruch $x(\text{HCl}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ (entspr. 0,01 m unter Normalbedingungen). Temperaturen in Grad Celsius

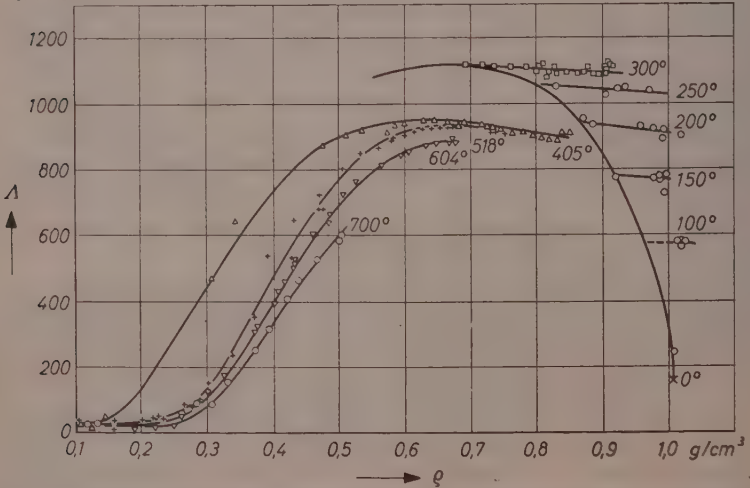
 $\text{cm}^2/\text{Ohm-mol}$ 

Abb. 2. Äquivalentfähigkeit Λ von KOH in $\text{KOH-H}_2\text{O}$ -Lösungen in Abhängigkeit von Dichte und Temperatur. Molenbruch $x(\text{KOH}) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ (entspr. 0,01 m unter Normalbedingungen). Temperaturen in Grad Celsius

Maximum nach rechts zu hohen Dichten verschoben. Bei mittleren Wasserdichten ist HCl ein schwächerer Elektrolyt als KCl . Oberhalb von $\varrho = 0,8$ verlaufen die HCl -Isothermen flacher als die des KCl , weil die Λ -Werte dort durch die „Extrabeweglichkeit“ der Protonen angehoben werden.

Nach Abb. 2 verhält sich KOH im überkritischen Wasser ähnlich dem KCl . In beiden Fällen steigt Λ zwischen Dichten von 0,3 bis 0,5 g/cm³ steil an. Jedoch läßt wie beim HCl die „Extrabeweglichkeit“ der Hydroxyl-Ionen die KOH -Isothermen bei sehr hohen Dichten fast waagrecht verlaufen.

Tabelle 1. Ausgeglichene Werte der Äquivalentleitfähigkeit von HCl in Wasser.
[Bei 18°C und $c = 0,01$ mol/l in flüssigem Wasser ist $\Lambda(HCl) = 369$ cm²/Ohm.mol]

ϱ g/cm ³	$c \cdot 10^4$ mol/l	$\Lambda(HCl)$ in cm ² /Ohm · mol					
		200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °V
0,2	2			50	30	20	< 20
0,3	3			90	70	50	30
0,4	4			150	110	70	50
0,5	5			250	180	120	80
0,6	6			460	320	200	
0,7	7			840	630	430	
0,8	8		1150	1050	900		
0,9	9	1080	1120	1050			
1,0	10	1000					

Tabelle 2. Ausgeglichene Werte der Äquivalentleitfähigkeit von KOH in Wasser.
[Bei 18°C und $c = 0,01$ mol/l in flüssigem Wasser ist $\Lambda(KOH)$
= 228 cm²/Ohm. mol]

ϱ g/cm ³	$c \cdot 10^4$ mol/l	$\Lambda(KOH)$ in cm ² /Ohm · mol					
		200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
0,2	2			160	40	20	< 20
0,3	3			470	200	120	80
0,4	4			760	520	410	340
0,5	5			920	800	700	610
0,6	6			970	920	860	
0,7	7			950	970	890	
0,8	8		1100	920	900		
0,9	9	930	1080	870			
1,0	10	900					

Die Tab. 1 und 2 bringen Äquivalentleitfähigkeiten von HCl und KOH , die aus den ausgeglichenen Isothermen der Abb. 1 und 2 gewonnen wurden. Extrapoliert wurden die Kurven höchstens um Dichteabschnitte von $0,05 \text{ g/cm}^3$. Die Unsicherheit der Tabellenwerte beträgt im Mittel $\pm 3\%$ bzw. $20 \text{ cm}^2/\text{Ohm} \cdot \text{mol}$.

Die „Extraleitfähigkeit“ der H^+ - und OH^- -Ionen

Um den Dissoziationsgrad von HCl und KOH zu bestimmen, muß die Äquivalentleitfähigkeit A_0 beider Stoffe bei $c \approx 0$ ermittelt werden. Dazu dient, wie beim KCl , die WALDEN-Regel: $A_0 \cdot \eta = \text{const.}$ Wegen der abnormen Beweglichkeit der H^+ - und OH^- -Ionen, die nicht proportional der reziproken Wasserzähigkeit η ist, sind jedoch weitere Annahmen nötig.

Man setzt die Beweglichkeit des Protons $u(H^+)$ additiv aus einer „Extrabeweglichkeit“ u^+ und einem „Normalanteil“ zusammen, für den GIERER und WIRTZ⁷ die Beweglichkeit des Natrium-Ions einführen:

$$A_0(HCl) = u(H^+) + u(Cl^-) = u(Na^+) + u^+ + u(Cl^-).$$

Zwar ist die Beweglichkeit von Na^+ bei Raumtemperatur in Wasser mehr als 20% kleiner als die von K^+ ; bei hohen Temperaturen vermindert sich jedoch nach Messungen von NOYES⁵ der Unterschied und beträgt z. B. bei 306°C nur noch 4%. Er soll bei noch höheren Temperaturen vernachlässigt werden, so daß dort gilt:

$$A_0(HCl) \approx A_0(KCl) + u^+. \quad (1)$$

Entsprechend erhält man für Kaliumhydroxyd:

$$A_0(KOH) \approx A_0(KCl) + u^-. \quad (2)$$

u^- ist die „Extrabeweglichkeit“ des Hydroxylions.

Die Beträge für $A_0(KCl)$ wurden bereits berechnet². Für flüssige Lösungen unter Gleichgewichtsdruck lassen sich aus den Messungen von NOYES⁵ u^+ bis 306°C und u^- bis 218°C entnehmen (vgl. die „Koexistenzkurve“ der Abb. 3a, b). Schon oberhalb 200°C sind die Anteile u^+ und u^- nicht mehr, wie bei Raumtemperatur, größer als die „Nor-

⁷ A. GIERER und K. WIRTZ, Ann. Physik (6) 6 (1949) 257.

malanteile“ $u(K^+)$ bzw. $u(Cl^-)$, sondern wesentlich kleiner. So lange im überkritischen Zustandsbereich Leitfähigkeitsmessungen für wesentlich verdünntere Lösungen nicht vorliegen, erscheint es daher vertretbar, die „Extrabeweglichkeit“ bei hohen Temperaturen abzuschätzen.

Dazu wurden die gemessenen „Koexistenzkurven“ für u^+ und u^- zunächst bis zum kritischen Punkt extrapoliert. So erhält man für die Dichten 0,8 bis 0,3 g/cm³ jeweils einen u^+ - oder u^- -Wert, bei einer Temperatur T' zwischen 523 und 647° K. Von diesen Werten $u \pm (T')$ ausgehend wurden Isochoren berechnet nach:

$$u^\pm(T) = u^\pm(T') \cdot \frac{T'}{T} \exp \left(\frac{A}{R} \cdot \frac{T' - T}{T' \cdot T} \right). \quad (3)$$

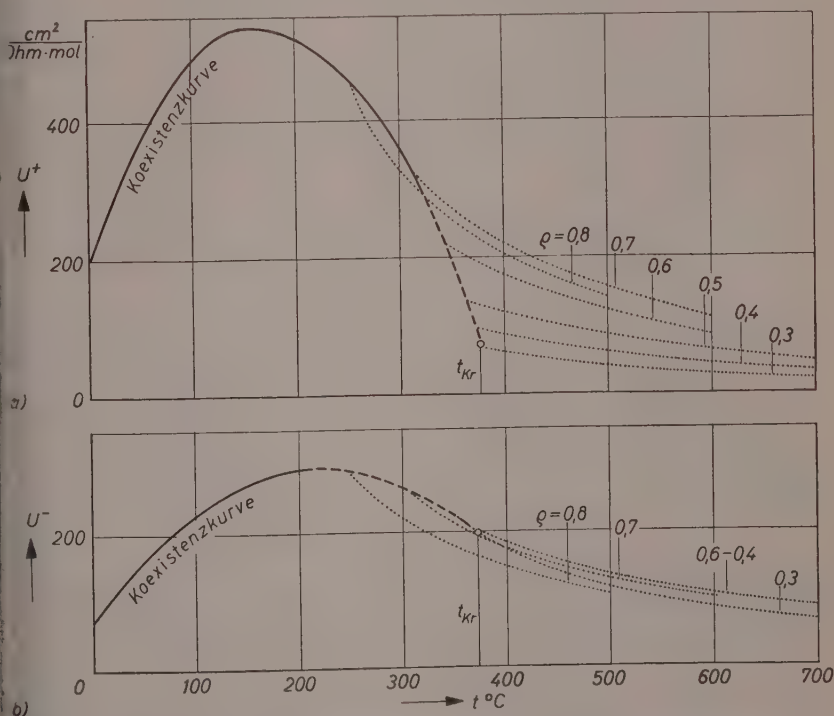


Abb. 3a, b. Die Extrabeweglichkeit des Protons, u^+ , und des Hydroxylions, u^- , in Wasser bei der Temperatur $t^\circ\text{C}$ und der Dichte $\rho(\text{g/cm}^3)$. — = gemessen in flüssigem Wasser unter Gleichgewichtsdruck; - - - = Extrapoliert; = berechnet

Für A wurden -2500 und $+2000$ cal/mol für u^+ und u^- eingesetzt. Gl. (3) beruht auf Vorstellungen von GIERER und WIRTZ⁷, wonach die „Extrabeweglichkeit“ auf einem aktivierten Prozeß mit der Aktivierungsenergie von 2500 bzw. 3000 cal/mol für u^+ bzw. u^- beruht. Außerdem ist ein „Strukturfaktor“ von Bedeutung, der oberhalb 250°C praktisch durch die dort noch vorhandene Konzentration an Wasserstoffbrückenbindungen gegeben ist. Deren Temperaturabhängigkeit bei konstanter Dichte läßt sich bei $t > 250^\circ\text{C}$ ebenfalls durch einen einfachen Exponentialansatz mit der H -Brücken-Energie von 5000 cal/mol beschreiben⁸. Die Differenz dieser Energiebeträge liefert die obigen A -Werte. u^+ und u^- sinken also mit steigender Temperatur, weil die H -Brücken-Konzentration abnimmt (vgl. Abb. 3a, b).

$\lambda_0(\text{HCl})$ und $\lambda_0(\text{KOH})$ ergeben sich dann aus Gl. (1) und (2). Der Vergleich der jeweiligen Summanden zeigt, daß bei Dichten $\rho \leq 0,6$ g/cm³ und bei $t \geq 400^\circ\text{C}$ u^+ und u^- 10% von $\lambda_0(\text{HCl})$ und $\lambda_0(\text{KOH})$ kaum noch überschreiten. Anders als bei Raumtemperatur liegen in diesem Zustandsbereich also $u(\text{Cl}^-)$ und $u(\text{OH}^-)$ sowie $u(\text{K}^+)$ und $u(\text{H}^+)$ sehr nahe beieinander. Dem entspricht, daß das beobachtete Leitfähigkeitsmaximum der HCl - und KOH -Lösungen etwa auf der Höhe derjenigen gleichkonzentrierter KCl -Lösungen liegt¹.

Aus der Kombination der neuen $\lambda(\text{HCl})$ -, $\lambda(\text{KOH})$ - und $\lambda(\text{KCl})$ -Messungen bei hohen Drucken in flüssigen Lösungen unter 300°C ergab sich, daß u^+ und u^- bei Kompression der Lösung von der Gleichgewichtsdichte bis hinauf auf die Dichte 1 leicht ansteigt. Zum Beispiel wächst u^+ bei 250°C zwischen $\rho = 0,8$ und $\rho = 1,0$ g/cm³ um 10%, u^- etwas stärker um 15 bis 20%.

Dissoziation von HCl und KOH

Aus der gemessenen Äquivalentleitfähigkeit λ und den nach Gl. (1) und (2) ermittelten λ_0 -Werten wurden Dissoziationsgrade α und Dissoziationskonstanten K errechnet nach:

$$\alpha = (\lambda/\lambda_0) \cdot S(Z). \quad (4)$$

$$K = \frac{\lambda^2 [S(Z)]^2 \cdot f_+^2 \cdot c}{\lambda_0 [\lambda_0 - \lambda S(Z)]} = \frac{a(\text{Kation}) \cdot a(\text{Anion})}{a(\text{Molekül})}. \quad (5)$$

⁸ A. EUCKEN, Gött. Nachr., Math.-phys. Klasse (1946) S. 38; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 52 (1948) 6.

Darin bezeichnet a Aktivitäten, c die Elektrolytkonzentration in mol/1000 cm³. Die „SHEDLOVSKY-Funktion“ $S(Z)$ berücksichtigt den Einfluß interionischer Wechselwirkung auf die Ionenbeweglichkeit:

$$S(Z) = 1 + Z + Z^2/2 + \dots; Z \equiv b \sqrt{\bar{A} \cdot \bar{c}} (A_0)^{-3/2}; A = A_0 - b \sqrt{\bar{c}}. \quad (6)$$

Die Berechnung der Konstanten b und der Aktivitätskoeffizienten f_{\pm} nach DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER entspricht dem früher geschilderten Verfahren².

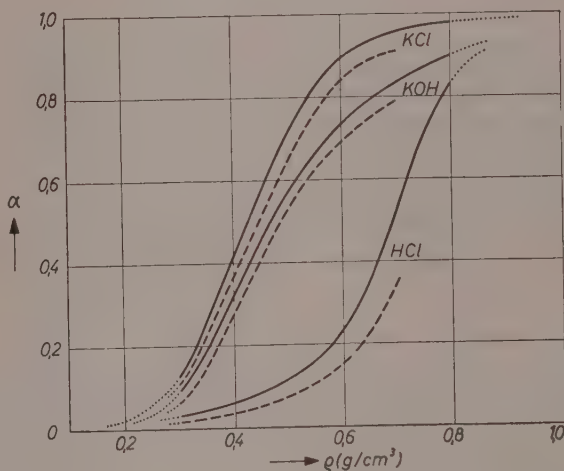


Abb. 4. Dissoziationsgrad $\alpha = (A/A_0) \cdot S(Z)$ von KCl , KOH und HCl in H_2O als Funktion der Dichte. Molenbruch des Gelösten: $x = 1,8 \cdot 10^{-4}$ (entspr. 0,01 m unter Normalbedingungen). ————— = bei 500°C; - - - - = bei 600°C.

Abb. 4 zeigt als Beispiel die nach Gl. (4) aus den Messungen berechnete Dissoziation der drei untersuchten Stoffe bei mittleren Lösungsdichten. HCl ist dort wesentlich schwächer dissoziiert als KCl und KOH . Die Tab. 3 und 4 enthalten die nach Gl. (5) berechneten Dissoziationskonstanten. Sie können aus den diskutierten Gründen bis zu einem Faktor 2 bis 3 unsicher sein.

Die Temperaturabhängigkeit ist wieder bei allen Dichten schwach negativ. Dagegen wachsen die Konstanten bei allen Temperaturen mit steigender Dichte sehr stark an. Diese Dichtabhängigkeit läßt sich

wieder, wie beim KCl , durch Berücksichtigung der Hydratation beschreiben. Man erhält dann:

$$K'(HCl) = \frac{\alpha(H^+ \cdot rH_2O) \cdot \alpha(Cl^- \cdot sH_2O)}{\alpha(HCl \cdot mH_2O) \cdot [\alpha(H_2O)]^2}; \quad (7)$$

$$K'(KOH) = \frac{\alpha(K^+ \cdot rH_2O) \cdot \alpha(OH^- \cdot sH_2O)}{\alpha(HCl \cdot mH_2O) \cdot [\alpha(H_2O)]^2}. \quad (8)$$

Tabelle 3. Dissoziationskonstanten von Chlorwasserstoff in Wasser

$t^\circ C$	$K(HCl) = \alpha(H^+) \cdot \alpha(Cl^-) / \alpha(HCl) \text{ [mol/l]}$					
	$\varrho \text{ [g/cm}^3\text{]}$					
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
400	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$11 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$20 \cdot 10^{-2}$
500	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
600	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$0,6 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	
700	$0,7 \cdot 10^{-6}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$			

Tabelle 4. Dissoziationskonstanten von Kaliumhydroxyd in Wasser

$t^\circ C$	$K(KOH) = \alpha(K^+) \cdot \alpha(OH^-) / \alpha(KOH) \text{ [mol/l]}$					
	$\varrho \text{ [g/cm}^3\text{]}$					
	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
400	$9,0 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$
500	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
600	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	
700	$0,4 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$			

Bei niedrigen Elektrolytkonzentrationen läßt sich wieder die Aktivität des Wassers $\alpha(H_2O)$ durch die Wasserdichte ϱ ausdrücken:

$$\log K'(HCl) \approx \log K(HCl) - q \cdot \log \varrho - q \cdot \log 55,5 \quad (9)$$

$$\log K'(KOH) \approx \log K(KOH) - q \cdot \log \varrho - q \cdot \log 55,5. \quad (10)$$

Danach bezeichnet q die Differenz der Hydratationszahlen:

$$q = r + s - m. \quad (11)$$

Trägt man $\log K$ gegen $\log \varrho$ auf, so erhält man zwischen $\varrho = 0,3$ und $\varrho = 0,7 \text{ g/cm}^3$ nahezu Geraden mit den Neigungen:

$$\frac{\Delta \log K(HCl)}{\Delta \log \varrho} = q(HCl) = 9,0 \pm 2; \quad \frac{\Delta \log K(KOH)}{\Delta \log \varrho} = q(KOH) = 8,3 \pm 2. \quad (12), (13)$$

Berechnet man mit den K -Werten der Tab. 3 und 4 und den Gl. (12) und (13) nach Gl. (9) und (10) die Beträge für $\log K'$ und trägt diese gegen T^{-1} auf, so erhält man die Abb. 5 und 6. Die beiden gestrichelt eingezeichneten, als Mittelung angesehenen Geraden entsprechen den Gleichungen:

$$\text{Für HCl: } \log K' = \frac{11000}{4,57 \cdot T} - 20,1. \quad (14)$$

$$\text{Für KOH: } \log K' = \frac{6000}{4,57 \cdot T} - 16,6. \quad (15)$$

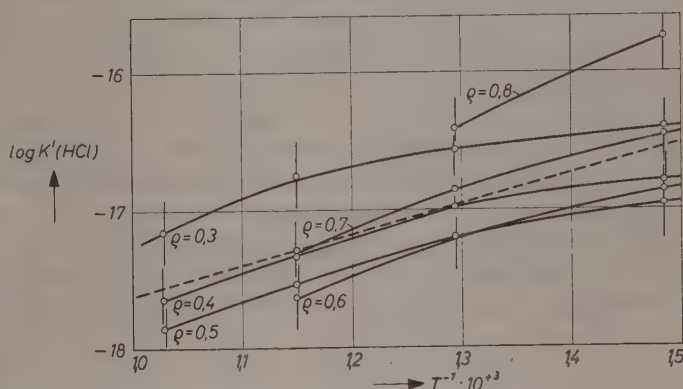


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Konstanten $K'(\text{HCl})$, Gl. (7), bei verschiedenen Dichten ρ (g/cm^3). — — — = Verlauf nach Gl. (14).

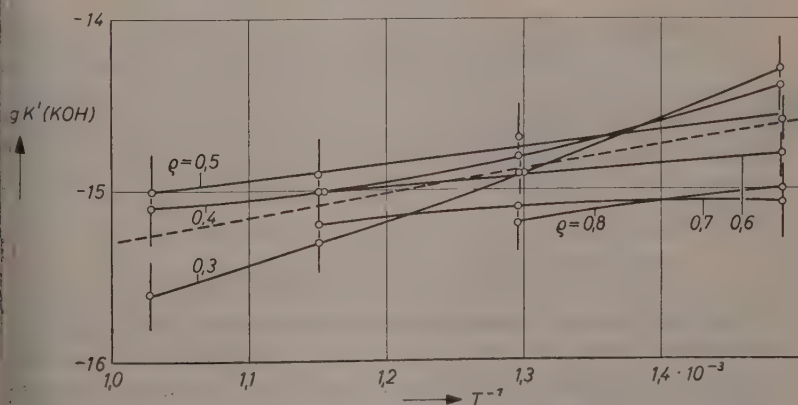


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Konstanten $K'(\text{KOH})$, Gl. (8), bei verschiedenen Dichten ρ (g/cm^3). — — — = Verlauf nach Gl. (15).

Dementsprechend ergeben sich für die Ionenbildungsreaktionen (7) und (8) im überkritischen Wasser zwischen 400 und 700°C bei Dichten zwischen 0,3 und 0,7 g/cm³ folgende mittlere Werte für die Reaktionsenergie und die Reaktionsentropie:

Für HCl : $\Delta E = -11\,000$ cal/mol; $\Delta S = -92$ cal/mol · grad.

Für KOH : $\Delta E = -6\,000$ cal/mol; $\Delta S = -76$ cal/mol · grad.

Durch eine Energiebilanz läßt sich die Hydratationsenergie des H^+ -Ions in diesem Zustandsbereich abschätzen. Zunächst wird angenommen, daß — anders als beim KCl — die Hydratation der HCl -Molekeln ihres kleinen Dipolmomentes wegen oberhalb 400°C vernachlässigt werden kann ($\mu(HCl) = 1,03$ D. E.; $\mu(KCl) = 6,3$ D. E.). Die bei Anlagerung einer H_2O -Molekel an ein Ion freiwerdende Energie sei mit ΔE_h bezeichnet. In Anbetracht der Unschärfe der Werte für q und E werden für die Dissoziationsenergie der HCl -Molekel in neutrale Atome, $D_0(HCl)$, für die Ionisationsenergie der H -Atome $I_0(H^+)$ und für die Elektronenaffinität der Cl -Atome $A_0(Cl^-)$ jeweils die für 0°K gültigen Werte eingesetzt⁹ und die sich zum Teil kompensierende Temperaturabhängigkeit dieser Größen vernachlässigt. Dann ergibt sich:

$$\begin{aligned} -r \cdot \Delta E_h(H^+) - s \cdot \Delta E_h(Cl^-) &= D_0(HCl) + I_0(H^+) + A_0(Cl^-) - \Delta E. \\ &= 102 + 313 - 87 + 11 \text{ kcal/mol.} \\ &= 339 \text{ kcal/mol.} \end{aligned}$$

Benutzt man den früher gefundenen Wert $^2 s \cdot \Delta E_h(Cl^-) \approx 6,5 \cdot 12,5 \approx 80$ kcal/mol, so erhält man für die gesamte Hydratationsenergie des H^+ -Ions, $r \cdot \Delta E_h(H^+)$, etwa 260 kcal/mol. Für flüssiges Wasser bei Raumtemperatur wurden 264 kcal/mol angegeben. Aus Mangel an verlässlichen Daten und wegen der größeren Unsicherheit der u^- -Abschätzung (vgl. Abb. 3b) wird auf die Energiebilanz für KOH verzichtet.

Ionendissoziation des überkritischen Wassers

Die Güte der im Rahmen dieser Untersuchungen durchgeführten Leitfähigkeitsmessungen mit reinem Wasser reicht nicht aus, um die Eigendissoziation des Wassers oberhalb 400°C zu bestimmen². Auch

⁹ Vgl. E. WICKE, im „LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen“, 6. Aufl. 1950 Bd. I.

die Messungen von FOGO, BENSON und COPELAND¹⁰ bei 390° C liefern dafür keinen Anhalt. Die einzigen Meßwerte für das Ionenprodukt des Wassers bei höherer Temperatur sind die von NOYES und Mitarb.⁵. Sie wurden aus der Hydrolyse des Ammonacetats in flüssigem Wasser unter Gleichgewichtsdruck gewonnen und reichen bis 306° C. Die

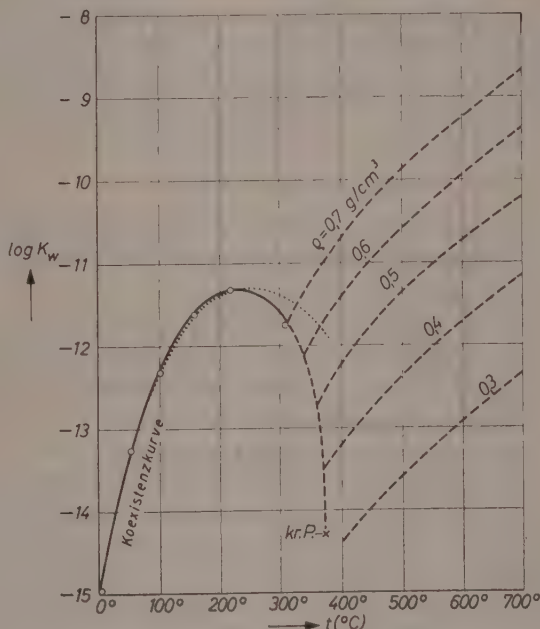


Abb. 7. Das Ionenprodukt des Wassers $K_w = a(H^+) \cdot a(OH^-)$. o—o—o = Nach Meßwerten von NOYES⁵; — — — = Berechnet nach Gl. (19); = Berechnet von HARNED und ROBINSON nach Gl. (16).

Werte sind in die Abb. 7 eingetragen. Danach besitzt das Ionenprodukt bei 220° C ein Maximum. Bei überkritischen Temperaturen wird sich dies Verfahren zur Ermittlung von K_w kaum anwenden lassen, weil sich dort, zumindest bei Wasserdichten unter 0,8 g/cm³, die Beweglichkeiten der H^+ - und OH^- -Ionen nur noch wenig unterscheiden, wie oben gezeigt wurde.

¹⁰ I. K. FOGO, S. W. BENSON und C. S. COPELAND, J. chem. Physics **22** (1954) 212.

HARNED und ROBINSON¹¹ suchten eine empirische Gleichung und kamen den Meßwerten von NOYES und Mitarb. am nächsten mit dem Ansatz:

$$\ln K_w = -\frac{A}{RT} - CT + D. \quad (16)$$

Darin bedeutet $K_w = a(H^+) \cdot a(OH^-)$ das Ionenprodukt flüssigen Wassers unter dem Gleichgewichtsdruck der betreffenden Temperatur. A , C und D sind temperaturunabhängige, positive Konstanten, deren numerische Werte durch Anpassung an die sehr gut bekannten K_w -Werte in Wasser zwischen 0 und 60°C gewonnen wurden. Für die Neutralisationsenthalpie ΔH wird dementsprechend angegeben:

$$\Delta H = A - R \cdot C \cdot T^2.$$

Da die Gl. (16), wie die Meßwerte, ein Maximum für K_w bei etwa 200°C liefert, so muß diese Neutralisationsenthalpie zwischen 20 und 200°C von 13,6 Kcal/mol auf Null fallen.

Neben dieser starken negativen Temperaturabhängigkeit von ΔH erscheint an dieser Behandlung vor allem die Vernachlässigung der Dichteänderung des Wassers unbefriedigend, die sich beim Erwärmen auf 306°C unter Gleichgewichtsdruck bereits von 1,0 auf 0,7 g/cm³ erstreckt. So kann die Gl. (16) auch keine Aussagen über die Eigendissoziation im Zustandsfeld außerhalb der Koexistenzkurve machen.

Durch die im vorigen Abschnitt gewonnenen Ergebnisse über die Dissoziation des Chlorwasserstoffs ergibt sich eine neue Möglichkeit, zumindest qualitative Aufschlüsse über die Eigendissoziation des Wassers im überkritischen Zustand zu erhalten, wenn man sich vorerst auf Temperaturen oberhalb 300°C beschränkt.

Zunächst wird, wie früher für HCl , wieder die wahre Ionenbildungskonstante unter Einschluß der Hydratation der Ionen definiert:

$$K'(H_2O) = \frac{a(H^+ \cdot r H_2O) \cdot a(OH^- \cdot s H_2O)}{[a(H_2O)]^{q+1}} = \frac{K_w}{[a(H_2O)]^{q+1}}. \quad (17)$$

Darin ist $q = r + s$.

Ferner gilt wieder:

$$\begin{aligned} \log K'(H_2O) &\approx \log K_w - (q + 1) \log \varrho - (q + 1) \log 55,5 \\ &\equiv -\frac{\Delta E(H_2O)}{4,57 \cdot T} + \frac{\Delta S(H_2O)}{4,57}. \end{aligned} \quad (18)$$

¹¹ H. S. HARNED und R. A. ROBINSON, Trans. Faraday Soc. **36** (1940) 973.

Folgende Annahmen sollen gemacht werden:

1. Der Wert $\log K_w = -11,8$ für 306°C und $\varrho = 0,7$ von NOYES⁵ (vgl. Abb. 7) wird als richtig angesehen und zum Ausgangspunkt der weiteren Rechnungen für höhere Temperaturen gemacht.
2. Die Hydratationszahl s des OH^- -Ions sei gleich der des Cl^- -Ions.
3. Die Hydratationszahl m der neutralen HCl -Molekel sei gleich null. Das heißt, es wird angenommen, daß sich die HCl -Molekeln im überkritischen Dampf annähernd wie die Wassermolekeln selbst verhalten. Damit wird $q + 1 = 10$ (vgl. den vorigen Abschnitt).
4. Die Reaktionsentropie $\Delta S(\text{H}_2\text{O})$ der H_2O -Dissoziation sei gleich der der HCl -Dissoziation. Das heißt es sei $\Delta S(\text{H}_2\text{O})/4,57 = -20,1$ (vgl. den vorigen Abschnitt).

Einsetzen dieser Zahlenwerte in Gl. (18) liefert für 306°C und $\varrho = 0,7 \text{ g/cm}^3$:

$$-11,8 + 1,5 - 17,5 = -27,8 = \frac{-\Delta E(\text{H}_2\text{O})}{2650} - 20,1,$$

und

$$\Delta E(\text{H}_2\text{O}) = +20,5 \text{ Kcal/mol.}$$

Damit wird:

$$\log K'(\text{H}_2\text{O}) = -\frac{20500}{4,57 \cdot T} - 20,1 = \log K_w - 10 \cdot \log \varrho - 17,5. \quad (19)$$

Aus der Herleitung der Gl. (19) folgt schon, daß sie mit unveränderten ΔE - und ΔS -Werten für Temperaturen unterhalb 300°C sicherlich nicht brauchbar sein wird. Schon für 218°C und $\varrho = 0,85$ (Gleichgewichtszustand) erhält man daraus $\log K_w = -12,2$, während NOYES fand: $-11,4$. Doch würde sich dieser Wert mit $\Delta E(\text{H}_2\text{O}) = 18,3 \text{ Kcal/mol}$ in der Gl. (19) bei konstantem ΔS ergeben. Wahrscheinlich wird daher die Neutralisationsenergie von Raumtemperatur aus stetig ansteigen.

Oberhalb 300°C sind die Anomalien des Wassers jedoch weitgehend verschwunden, wie schon verschiedentlich gezeigt wurde². Deshalb wurden versuchsweise eine Reihe von Werten des Ionenproduktes für den Zustandsbereich 400°C bis 700°C und $\varrho = 0,3$ bis $0,7 \text{ g/cm}^3$ mit der unveränderten Gl. (19) berechnet. Sie sind in die Abb. 7 eingetragen.

Anders als beim Chlorwasserstoff ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten des Wassers positiv. Dasselbe findet man bereits im flüssigen Wasser bei Raumtemperatur. Der Dissoziationsenergie des Wassers von $+13,5$ Kcal/mol steht dort ein Wert zwischen -15 und -20 Kcal/mol für HCl gegenüber, den man aus der Energiebilanz des Dissoziationsvorganges erhält, wenn man für die Hydratationsenergien des H^+ - und des Cl^- -Ions 264 bzw. 83 Kcal/mol einsetzt. OWEN und WATERS¹² fanden in Dioxan-Wasser-Mischungen mit Dielektrizitätskonstanten zwischen 10 und 20 ebenfalls negative Dissoziationsenergien für HCl . Hiernach wird das Absinken des Ionenproduktes des Wassers oberhalb $200^\circ C$ entlang der „Koexistenzkurve“ also auf die verminderte Wasserdichte unter Gleichgewichtsdruck bei höherer Temperatur zurückgeführt. Durch diese Dichteverminderung wird die Hydratation und damit die Ionenbildung benachteiligt. Bei konstanter Dichte sollte das Ionenprodukt mit der Temperatur monoton ansteigen.

Es erscheint verfrüht, auf diesen Grundlagen quantitative Aussagen über die Hydrolyse des Kaliumchlorids im überkritischen Wasser zu machen. Doch kann man aus dem starken Anwachsen der Eigendissoziation des Wassers mit steigender Temperatur auf eine Förderung aller Hydrolysevorgänge schließen. Insbesondere würde die Hydrolysekonstante

$$K_h = \frac{K(HCl)}{K_w}$$

zwar nur wenig von der Dichte, aber stark von der Temperatur abhängen und beispielsweise bei $600^\circ C$ und der Dichte $0,5 \text{ g/cm}^3$ einen Wert von $3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ erreichen. Damit übertrifft sie bereits die der Essigsäure in Wasser bei Raumtemperatur, die nur $3 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$ beträgt.

Herrn Prof. Dr. W. JOST möchte ich für seine Unterstützung danken. Dem „Fonds der Chemie“ danke ich für finanzielle Förderung der Experimente und Herrn BLODAU für die präzise Anfertigung des Meßautoklaven.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

¹² B. B. OWEN und G. W. WATERS, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 2371.

Polyelectrolyte Gels and Ion Exchange Reactions

By

STUART A. RICE¹ and FRANK E. HARRIS

(Received 19. 3. 1956)

Abstract

The dependence of ion exchange selectivity and swelling on crosslinking, exchange capacity, and the identity of the ions in the resin, all can be understood by considering ion exchange resins as polyelectrolyte gels. The gels are assumed to contain charged sites which either selectively bind exchangeable ions (forming ion pairs) or remain unfilled. Unfilled sites interact electrostatically, affecting both the swelling of the gel and the amount of ion binding. Counter ions to unfilled sites are not selectively influenced by the resin. This model determines the resin volume and the numbers of bound ions of each kind. The ion exchange equilibria are then computed from the total numbers (free and bound) of each kind of ion in the resin. Because the quantities of free and bound ions are not in the same ratios, the exchange selectivity depends on the total binding and on the external concentrations. We find that increased crosslinking or exchange capacity increases the binding and therewith the selectivity, and that selectivity varies with external concentrations so as to favor, relatively, the ion whose external concentration is decreased. Swelling is found to be smaller when the resin is in a more favored exchange state. Numerical results show reasonable agreement with experiment.

I. Introduction

Despite the large amount of experimental work on ion exchange resins, there has been no parallel theoretical development which has been conspicuously successful in interpreting ion exchange phenomena in terms of relatively fundamental concepts^{2,3}. It would be

¹ Society of Fellows, Harvard University.

² Typical experimental data may be found in: a) R. KUNIN and R. J. MYERS, *Ion Exchange Resins*, John Wiley & Sons, New York (1950); b) H. P. GREGOR et al., *J. Colloid Sci.* **6** (1951) 20, 245, 304, 323; **7** (1952) 511; c) G. E. BOYD, *Ann. Rev. of Phys. Chem.* **2** (1951) 320.

³ Previous theoretical developments are due largely to: H. P. GREGOR, *J. A. C. S.* **70** (1948) 1293; **73** (1951) 642; **73** (1951) 3537; C. W. DAVIES and G. D. YEOMAN, *Trans. Faraday Soc.* **49** (1953) 968; **49** (1953) 975; E. GLUECKAUF, *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A* **214** (1952) 207.

desirable for such a theory to embrace not only the behavior of ion exchange equilibrium quotients, but also the volume changes to be expected of a resin when its exchange state is altered. These properties depend, not only on the chemical nature of the polymerized unit of the resin, but also upon the amount of crosslinking and the exchange capacity⁴.

We propose to develop a simple model for ion exchange resins, based on relevant ideas from the theories of linear and lightly cross-linked polyelectrolytes⁵. A resin, then, will be considered as a cross-linked polyelectrolyte gel, whose polymer chains contain groups capable of specific interaction with the ions which exhibit exchange properties. The polyelectrolyte gel will be able to dilate or contract to maintain mechanical equilibrium, just as does any network of polymer chains⁶. The groups responsible for the exchange properties usually possess a charge opposite in sign to that of the exchangeable ions. We therefore treat the specific interaction between the exchange groups and the exchangeable ions by considering the possibility of formation of ion pairs similar to, but not identical with the kind first introduced by BJERRUM⁷ in the treatment of ordinary ionic solutions. The ion pair equilibria, which in this model are the only quantities which distinguish among different kinds of ions of the same charge, comprise here the sole source of selectivity in the ion exchange process.

We shall show that a most important characteristic of ion exchange resins is the interaction between neighboring exchange sites. The experimental evidence in support of this contention includes the strong dependence of the exchange properties on the distances between neighboring sites, and the vast difference in behavior between the exchange groups in a resin and the same groups in unpolymerized compounds. It has apparently not been altogether clear, however, to what extent the interaction is due to electrostatic forces and to what extent it is a secondary effect dependent upon spatial requirements or other more subtle changes in environment⁸. Calculations for groups at

⁴ H. P. GREGOR, F. GUTOFF and J. I. BREGMAN, *J. Colloid Sci.* **6** (1951) 245.

⁵ F. E. HARRIS and S. A. RICE, *J. phys. Chem.* **58** (1954) 725; S. A. RICE and F. E. HARRIS, *J. phys. Chem.* **58** (1954) 733.

⁶ For an account of the properties of non-polar gels and a bibliography see P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press (1953).

⁷ N. BJERRUM, *Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd.* **7** (1926) no. 9.

⁸ D. REICHENBERG and D. J. MCCAULEY, *J. chem. Soc. [London]* p. 2741 (1955).

typical separations in exchange resins lead to the conclusion that the electrostatic forces are indeed large, and that they must be a dominant factor in the understanding of the resin equilibria. In computing the electrostatic forces in a resin, it is necessary to realize that the effective dielectric constant of the internal medium will be far less than that of water. This perhaps suggests why this effect has not heretofore received the attention its importance merits, and also shows why effects occur in resins which are almost completely negligible in ordinary ionic solutions.

The electrostatic interactions discussed in the preceding paragraph are sufficiently strong that considerable ion pair formation will take place so as to reduce the electrostatic potential⁵. The extent of ion pair formation will thus depend, not only on the intrinsic properties of the ion pairs, but upon the density of exchange sites and the concentrations of eligible ions. This is the basis of the dependence of exchange selectivity upon crosslinking and exchange capacity, since only the ions bound into pairs have been selectively treated. Increased crosslinking has the same effect as increased exchange capacity, because the crosslinking makes it more difficult for the resin to decrease its site concentration by swelling. The stoichiometry relating the numbers of bound ions of each type and the numbers of unbound ions within the resin to the exchange equilibrium quotients can be shown to lead to the experimentally observed dependence of the selectivity upon the exchange state. We shall therefore find that the ion binding concept in its simplest form is adequate to explain the gross features of resin selectivity.

The introduction of ion binding in no way implies that at any time a macroscopic quantity of resin should possess an appreciable net charge. The theory shows, as must be expected, that the charges of the resin not neutralized in ion pair formation are compensated for by the presence of counter ions within the interior of, but not closely bound to, the polymer network. This concept has a parallel in linear polyelectrolytes where an experimental distinction can be made between ions tightly bound to specific sites on the polymer network, and unbound ions freely moving within the interior of the polymeric ion⁹.

The electrostatic interactions also play an important role in the swelling of the resin gel. The equilibrium volume of the crosslinked gel

⁹ F. E. HARRIS and S. A. RICE, *J. chem. Physics* in press.

depends upon a balance between the expansion force resulting from electrostatic repulsions, the contractile force resulting from the natural elasticity of the polymer segments, and the forces arising from the free energy of mixing of the gel with the external solution. The magnitude of the electrostatic repulsions will depend upon the extent of ion pair formation and the exchange site density. The theory predicts larger swellings at high concentrations of unpaired sites. The elasticity of the gel depends on its crosslinking, with, as already mentioned, the less crosslinked polymers being more easily stretched.

The nature of the ion pair equilibria is a most difficult question in the formulation of the theory. Some approaches have been made to this problem, both from the point of view of understanding processes in ordinary solutions and as part of earlier attempts to explain ion exchange phenomena¹⁰. The idea common to all these studies has been to compute the electrostatic interaction between the ions concerned at a suitable distance of closest approach. The answers obtained depend quite markedly upon the extent to which hydration of the ions is considered to influence the distance of closest approach. It is also apparent, as has been pointed out, that drastic changes in the nature of the solution composition may well have an important effect upon the ion hydration and, in turn, upon the ion exchange equilibria. We have assumed here that the intrinsic quantities descriptive of the equilibria remain invariant, and that the apparent changes in the binding constants are solely the result of the superposition of the binding phenomena and the electrostatic interactions between exchange sites. The actual values chosen here for ion pair equilibria were estimated from available data and from computations of the type referred to above. The development presented here, then, should apply to typical ion exchange systems, but cannot be expected to validly represent systems in which changes in ion hydration or a more specific kind of chemical interactions are important.

We reserve to a later section of the paper a comprehensive discussion of the successes and limitations of the model described in the foregoing. However, we feel it is important from the outset to notice that the model represents an attempt to discuss the ion exchange phenomena on a molecular scale. It is therefore necessary to account

¹⁰ See for example J. L. PAULEY, J.A.C.S. **76** (1954) 1422 and references contained therein.

for all the actual interactions between parts of the system, but it is equally necessary to avoid the introduction of "forces" which actually represent the result of the consideration of the numbers of states of various macroscopic properties. As discussed at appropriate points in more detail, it is not necessary to include explicitly in the model any terms descriptive of osmotic interactions between the regions external and internal to the resin. This removes the conceptual difficulty attendant upon consideration of resin of decreasing degrees of crosslinking and correspondingly increasing lack of definition of internal and external regions.

II. Free Energy

We shall begin by computing the free energy of a resin system in which the resin occupies a volume v and contains $\{n_\sigma\}$ resin sites in occupation states σ . (We choose $\sigma = 0$ to refer to unbound sites and other values of σ to refer to ion pairs of the various kinds.) By minimizing the free energy with respect to v and $\{n_\sigma\}$, we may then determine their equilibrium values for any specified values of the independent parameters governing the system. Many of the details of the free energy computation have been omitted from the main text. For these details, and a more precise definition of the assumptions and approximations introduced, the reader is referred to appendices 1–3. More specific reference will be made to the appendices where appropriate.

The free energy may be written as a sum of terms, the first of which, denoted by F_{chem} , is the chemical contribution to the overall free energy associated with the formation of $\{n_\sigma\}$ ion pairs involving ions of each kind σ , $\sigma \neq 0$. As shown in Appendix 1, F_{chem} may be written in the form

$$F_{chem}(\{n_\sigma\}) = \sum_{\sigma \neq 0} n_\sigma kT [\ln K_\sigma - \ln c_\sigma] \quad (1)$$

where K_σ is the intrinsic equilibrium constant for the reaction



and c_σ is the concentration of ions of the kind σ in the external solution. As is apparent from Eq. (1) above, F_{chem} is a function of $\{n_\sigma\}$ alone, and not of v . The zero of F_{chem} has been chosen to be a resin in which no sites have bound ions. The assignment of different values to K_σ for different kinds of ions σ is the source of exchange specificity in this model.

A second contribution to the free energy, F_{con} , arises from the multiplicity of configurations available to the polymer chains. We introduce the approximation that, for a specified volume, the charge state of the resin does not affect the configurational free energy. This approximation is to a certain extent in error because the relative probabilities of occurrence of various configurations must be altered by the presence of electrostatic forces. However, in appreciably crosslinked resins, the chain lengths between crosslinks are too short to permit great independence to the positions of neighboring charges, and most configurations of the same volume will not differ greatly in energy. In this connection, it should be noticed that in a three dimensional structure, most motions of a charge bearing group separate it from some neighboring charges while simultaneously causing it to approach more closely other neighboring charges.

Having made the approximation discussed in the preceding paragraph, we may legitimately regard F_{con} as a separate, additive contribution to the total free energy depending only upon v . Moreover, F_{con} may then be computed by the methods already devised for the swelling of non-electrolytic gels. With the aid of the Flory theory of network swelling⁶, and supplementary considerations introduced by the authors to permit application of the theory to unusually large degrees of swelling, one may obtain, as shown in detail in Appendix 2,

$$F_{con}(v) = \frac{3}{2} kT \nu \left[0.4 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{2/3} - 1 - 0.6 \left(\frac{v_m}{v_0} \right)^{2/3} \ln \left(1 - \left(\frac{v}{v_m} \right)^{2/3} \right) \right] \\ - \frac{\nu kT}{2} \ln \left(\frac{v}{v_0} \right) + \left(\frac{v - v_0}{v_s} \right) kT \left[\ln \left(\frac{v - v_0}{v} \right) + \chi_1 \frac{v_0}{v} \right]. \quad (2)$$

In Eq. (2), ν is the effective number of crosslinks in the network, v_s is the volume of a solvent molecule, and v_0 is the volume of the unswollen gel, which is taken as the reference state from which F_{con} is computed. The volume v_m is the maximum volume to which the gel may swell, and is governed by the contour lengths of its constituent chains. The parameter χ_1 is descriptive of the difference between the nearest neighbor interaction energy of adjacent polymer segments and the interaction energy of a polymer segment and an adjacent solvent molecule.

Eq. (2) describes the excess of the configurational free energy of the solvent-gel system over that of separate solvent and gel. In the systems of interest here the solvent is actually a solution of small

molecules, and the reference state is for the solvent in its mixed form. The derivation of Eq. (2) is also based on the premise that the polymer-solvent interactions do not include the free energies associated with the redistribution of the mobile ions under the influence of the electric field of the polymer charges. These contributions are to be included in the electrostatic terms to be discussed later.

The remainder of the free energy, which we shall refer to as F_{int} , will include the effects of all electrostatic interactions, and the free energy associated with the distributions of unbound sites and ion pairs of each kind among the exchange sites. These quantities are inter-related because the various microscopically different ways of placing $\{n_\sigma\}$ groups of kinds σ on the resin are not all of the same interaction energy. The details of the calculation of F_{int} , set forth in appendix 3, depend upon statistical mechanical considerations not unlike those employed in the lattice theory for simple liquids¹¹. It is convenient to assume that only nearest neighboring exchange sites interact electrostatically, and that all site arrangements with the same sites unbound are equally probable. Screened coulomb potentials are used to represent the interaction potential, pursuant to the findings of a previous investigation by the authors⁹. It was there shown that use of the screened potential, together with appropriate ion atmosphere free energy contributions, includes in the electrostatic free energy the effects of redistribution of the mobile ions. Therefore, it is consistent to regard the total free energy of a system in any configuration as the sum of all non-electrostatic contributions plus an electrostatic term of the form used here. The final result for F_{int} is

$$\begin{aligned} \frac{F_{int}}{Z} = & -q^2 \alpha' \frac{\kappa'}{D'} + \frac{q^2 \alpha' z e^{-\kappa' r_0}}{2 D'' r_0} + kT [\alpha' \ln \alpha' + (1-\alpha') \ln (1-\alpha')] \\ & + \frac{z k T}{2} \left[\alpha' \ln \left(\frac{\beta - 1 + 2\alpha'}{\alpha'(\beta + 1)} \right) + (1-\alpha') \ln \left(\frac{\beta + 1 - 2\alpha'}{(1-\alpha')(\beta + 1)} \right) \right] \\ & + \frac{k T}{Z} \sum_{\sigma \neq 0} n_\sigma \ln \left(\frac{n_\sigma}{Z - n_0} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

where

$$\alpha' = \frac{n_0}{Z} \quad (4a)$$

$$\beta^2 = 1 - 4\alpha'(1-\alpha') \left(1 - \exp \left\{ - \frac{q^2 e^{-\kappa' r_0}}{D'' r_0 k T} \right\} \right). \quad (4b)$$

¹¹ J. HIRSCHFELDER, C. CURTISS and R. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley and Sons, New York (1954).

Z is the total number of exchange sites, q is the absolute value of the electronic charge, D is the dielectric constant of the external solution, D' the average dielectric constant within the resin, and D'' the effective dielectric constant at a distance r_0 from an ion. The distance r_0 is the average distance between nearest neighboring sites, and z is the average number of nearest neighbors. The dependence of r_0 on the resin volume v is assumed to be that corresponding to isotropic swelling, so that $r_0 = (v/v_0)^{1/3} r_0^0$, where r_0^0 is the distance between adjacent sites in a dry resin. The quantities κ , and κ' are screening constants of the type appearing in the DEBYE-HÜCKEL theory, referring to the regions outside and within the resin, respectively. They are given by the equations⁹

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum_i c_i q^2 \quad (5a)$$

$$\kappa'^2 = \left(\frac{D\varphi}{D'} e^{-\kappa/kT} \right) \kappa^2 \quad (5b)$$

where c_i is the concentration of the i -th kind of ions in the external solution, φ is the volume fraction of the resin available to occupancy by mobile ions, and the parameter χ is defined as

$$\chi = \frac{q^2}{2} \left(\frac{\kappa}{D} - \frac{\kappa'}{D'} \right). \quad (5c)$$

The zero of F_{int} refers to an uncharged resin with the same kind of ion bound on every site. The above development has been carried out for a system containing only univalent ions. Minor changes would be required in several places if the formalism was to be applied to a more general electrolyte. F_{int} depends not only on $\{n_\sigma\}$, but also, implicitly, on v , through r_0 , D' , D'' , and κ' .

Combining the results of this section, we obtain the total free energy in the form

$$F(\{n_\sigma\}, v) = F_{chem}(\{n_\sigma\}) + F_{con}(v) + F_{int}(\{n_\sigma\}, v). \quad (6)$$

III. Equilibrium Conditions

The methods described in the preceding section have led to an expression for the free energy of the system for specified resin volume and numbers of ion pairs of each kind. The equilibrium state will be that of minimum free energy with respect to v and $\{n_\sigma\}$ consistent with the chosen values of the various independent parameters. By differenti-

ation of the expression for F with respect to the resin volume, one may find

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_{\{n_\sigma\}} &= \frac{Z z q^2 e^{-\kappa' r_0}}{2 D'' r_0} \left(\frac{2 - 2\alpha'}{\beta + 1} - 1 \right) \left[\frac{1 + \kappa' r_0}{3v} + \frac{1}{D''} \left(\frac{\partial D''}{\partial v} \right) + r_0 \left(\frac{\partial \kappa}{\partial v} \right) \right] \\ &+ \frac{n_0 q^2 \kappa'}{D'} \left[\frac{1}{D'} \left(\frac{\partial D'}{\partial v} \right) - \frac{1}{\kappa'} \left(\frac{\partial \kappa'}{\partial v} \right) \right] + \frac{\nu k T}{v} \left[\left(\frac{v}{v_0} \right)^{2/3} \left(\frac{1 - 0.4 \left(\frac{v}{v_m} \right)^{2/3}}{1 - \left(\frac{v}{v_m} \right)^{2/3}} \right) - \frac{1}{2} \right] \\ &+ \frac{k T}{v_s} \left[\ln \left(\frac{v - v_0}{v} \right) + \frac{v_0}{v} + \chi_1 \left(\frac{v_0}{v} \right)^2 \right] = 0 \quad (7) \end{aligned}$$

the condition for mechanical equilibrium of the swollen resin. In obtaining Eq. (7), we have made use of the proportionality of r_0^3 to v , so that $(dr_0/dv) = r_0/3v$.

Minimization of F with respect to the $\{n_\sigma\}$ determines the exchange state of the resin. Since $\sum_\sigma n_\sigma = Z$, we may regard n_0 as a function of the other n_σ , and obtain the following independent equations

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial n_\sigma} \right)_{n_{\sigma'}, v} &= \frac{q^2 \kappa'}{D} - \frac{q^2 z e^{-\kappa' r_0}}{2 D'' r_0} - \frac{z k T}{2} \ln \left(\frac{\beta - 1 + 2\alpha'}{\beta + 1 - 2\alpha'} \right) + k T \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \ln \left(\frac{\alpha'}{1 - \alpha'} \right) \\ &+ k T \ln \left(\frac{n_\sigma}{Z - n_0} \right) + k T (\ln K_\sigma - \ln c_\sigma) = 0 \quad (\sigma, \sigma' \neq 0) \quad (8) \end{aligned}$$

Simultaneous solution of Eqs. (7) and (8) yields the sought-for equilibrium values of v and $\{n_\sigma\}$. The set of equations (8) can be combined so as to yield one non-trivial equation (9) to be solved simultaneously with (7), along with equations among the $\{n_\sigma\}$ only. By algebraic manipulation of the set (8), one obtains

$$\begin{aligned} \frac{q^2 \kappa'}{k T D'} - \frac{q^2 z e^{-\kappa' r_0}}{2 D'' r_0 k T} - \frac{z}{2} \ln \left(\frac{\beta - 1 + 2\alpha'}{\beta + 1 - 2\alpha'} \right) + \left(\frac{z}{2} - 1 \right) \ln \left(\frac{\alpha'}{1 - \alpha'} \right) \\ - \ln \left(\sum_{\sigma \neq 0} \frac{c_\sigma}{K_\sigma} \right) = 0 \quad (9) \end{aligned}$$

and

$$\frac{n_\sigma}{n_{\sigma'}} = \frac{K_{\sigma'} c_\sigma}{K_\sigma c_{\sigma'}} \quad (\sigma, \sigma' \neq 0) \quad (10)$$

From Eq. (10) we see that the electrostatic interactions do not alter the specificity of the ion binding, for the ratios of the bound ions of the various kinds depend only on the external concentrations of those ions. The effect of the interaction is only to increase the total amount of ion binding of all kinds. This total amount of ion binding is determined by the solution to Eqs. (7) and (9) for n_0 .

Having obtained values of the resin volume and of the numbers of bound ions of each kind, we may inquire as to how these are related to the usual quantities appearing in ion exchange studies. The swelling of the resins may be characterized simply by v/v_0 . However, the ion exchange equilibrium quotient for the reaction

$$(\text{ion})_{\sigma} + (\text{ion in resin})_{\sigma'} = (\text{ion in resin})_{\sigma} + (\text{ion})_{\sigma'} \quad (\text{II})$$

requires somewhat more careful treatment. Ions "in the resin", as determined by any presently available technique, include not only ions site-bound to the resin, but also include any unbound ions simply occupying free space within the resin volume. These unbound ions are analogous to the "volume-bound" ions referred to in the study of linear polyelectrolytes⁹. Since in any easily realizable physical situation the resin volume is electrically neutral, it is necessary to have appreciable numbers of unbound mobile ions except when essentially all the sites are occupied by bound ions. It is found that under all conditions of interest, many unbound sites still exist, and it is therefore evident that n_{σ} and $n_{\sigma'}$, together with only the external ion concentrations, will not suffice to determine the ion exchange equilibrium quotient. It is also evident, since the unbound ions are not chosen selectively, that the ratios of the unbound ions of each kind will be those of the corresponding ions in the external solution, so that the equilibrium quotient, which describes the combination of two processes with different equilibrium constants, will not remain constant as the various $\{n_{\sigma}\}$ are varied.

We therefore turn our attention to the quantitative prediction of the numbers of unbound ions within the resin volume. The problem is actually quite simple when the concentration of exchange sites in the resin is much greater than the total concentration of mobile electrolyte in the external solution. For then, the great majority of the mobile ions with the resin are just those exchangeable ions necessary to maintain electrical neutrality, and it can be assumed that there is essentially no additional salt present¹².

¹² It should be mentioned that at high salt concentrations, the problem is complicated by the fact that not only will there be an excess of exchangeable ions within the resin, but there will also be a deficiency of the ions of opposite charge. We shall not pursue this topic further, but shall consider only the important limiting case of dilute external solution.

In that case the total number of mobile exchangeable ions within the resin is just equal to the number of unbound sites, n_0 , and we may, as a result of the proportionality to the external concentrations, write

$$(\text{mobile ions in resin})_\sigma = \frac{c_\sigma n_0}{\sum_{\sigma \neq 0} c_\sigma}. \quad (11)$$

This completes the preparation necessary to enable us to write the exchange equilibrium quotient for reaction (II),

$$K_{\sigma'}^\sigma = \frac{c_{\sigma'}}{c_\sigma} \left(\frac{n_\sigma + \left(n_0 c_\sigma / \sum_{\sigma \neq 0} c_\sigma \right)}{n_{\sigma'} + \left(n_0 c_{\sigma'} / \sum_{\sigma \neq 0} c_\sigma \right)} \right). \quad (12)$$

Eq. (12) shows that $K_{\sigma'}^\sigma$ depends upon n_0 , as expected, and also reveals a hitherto unnoticed dependence of $K_{\sigma'}^\sigma$ upon c_σ and $c_{\sigma'}$.

To determine the way in which $K_{\sigma'}^\sigma$ can be expected to vary with changes in n_0 and the external concentrations, let us consider a resin in equilibrium with an external solution in which the only exchangeable ions are of kinds σ or σ' . To do so, we substitute Eq. (10) into (12). Simplifying, and using the fact that $\sum_{\sigma} n_\sigma = Z$, one may obtain

$$K_{\sigma'}^\sigma = \frac{(K_{\sigma'}/K_\sigma) + \left(\frac{n_0}{Z + n_0} \right) \left(\frac{(K_{\sigma'} c_\sigma / K_\sigma c_{\sigma'}) + 1}{(c_\sigma / c_{\sigma'}) + 1} \right)}{1 + \left(\frac{n_0}{Z + n_0} \right) \left(\frac{(K_{\sigma'} c_\sigma / K_\sigma c_{\sigma'}) + 1}{(c_\sigma / c_{\sigma'}) + 1} \right)}. \quad (12')$$

From Eq. (12'), we see that $K_{\sigma'}^\sigma$ differs more from unity the smaller is n_0 , at constant $c_\sigma/c_{\sigma'}$, indicating that increased selectivity accompanies increased binding. Such a conclusion might also be expected on intuitive grounds. We may also see from (12') that $K_{\sigma'}^\sigma$ will increase as $c_\sigma/c_{\sigma'}$ decreases, at constant n_0 , irrespective of the relative magnitudes of K_σ and $K_{\sigma'}$. For, if $(K_{\sigma'}/K_\sigma) < 1$, decreasing $c_\sigma/c_{\sigma'}$ increases the second terms of both numerator and denominator, carrying $K_{\sigma'}^\sigma$ toward unity, which in this case is an increase. If $(K_{\sigma'}/K_\sigma) > 1$, the second terms decrease, causing $K_{\sigma'}^\sigma$ to depart from unity, or, in this case, to increase also.

The behavior of $K_{\sigma'}^\sigma$ with respect to external concentrations provides an understanding of a phenomenon experimentally observed in many exchange studies^{2,8}. The extent to which the model agrees with experiment can not be determined, however, until calculations are made which consider the variation of n_0 with concentration. We defer a more quantitative discussion of the variation in selectivity to a later section of the paper.

IV. Further Specification of the Model

In order to obtain even a qualitative evaluation of the predictions of the model developed here, we must first consider the factors governing the values of the parameters entering the theory. We discuss, in turn, factors influencing the electrostatic forces, the configuration parameters, and the intrinsic specificity of the exchange sites.

Electrostatic Forces

The electrostatic forces between neighboring charges in the resin depend upon the effective screening constant κ' , the inside dielectric constants D' and D'' , and the distance between nearest neighbors and number of nearest neighboring exchange sites. The screening constant in turn depends also upon the fraction of the resin volume available to small ions. The volume available to small ions is to some extent related to the swelling an originally dry resin undergoes when immersed in an aqueous solution. If we regard the resin as always excluding from small ion occupancy its dry volume, we find, by examination of typical swelling data, that in moderately crosslinked (4–8 %) resins of the order of half the volume is available. That the volume increase on wetting is a reasonable measure of the available volume is corroborated by measurements on the concentrations of non-exchange electrolyte occluded in resins²; such concentrations are lower than those of the external solution by of the order of the fraction of volume excluded.

Given a rough measure of the excluded volume and its probable range of values, consider next the appropriate values for the dielectric constant of the internal medium. Pure water, with $D = 80$, is a liquid characterized by a high degree of cooperative orientation among neighboring molecules. At room temperature, the neighbors of a given water molecule on the average contribute about 1.6 times the molecular dipole moment in the direction of the dipole of the given molecule¹³. The internal medium, consisting of water diluted by organic matter (of $D \sim 2$) and containing a number of ions (near which water molecules have little orientational freedom), will have a lower dielectric constant than will pure water not only from proportional dilution effects, but also from a partial destruction of the orientation correlations. For the purpose of computing D' , and thence κ' , we are concerned with the effective dielectric constant of the region between

¹³ For example see J. G. KIRKWOOD, J. chem. Physics 7 (1939) 911.

charges at distances such that the discontinuous nature of the internal medium can probably to a first approximation be neglected. We postpone quantitative estimates to a following section, but remark here that in a typical resin for which $\varphi = 1/2$, the dielectric constant D' will certainly be less than $\frac{1}{2}(80 + 2) = 41$, but will probably be of the order of 30. When considering D'' , the effective dielectric constant for the interaction of a pair of nearest neighboring charge sites, it is necessary to consider, in addition to the above factors, the local structure of the resin system. If adjacent charge sites are within approximately 5 \AA , the effective dielectric constant of the region between the charged groups will be the order of that of the ion (~ 2). As the distance between charge sites increases, D'' will rise gradually to D' , not reaching the limiting value until the separation is probably larger than 10 \AA . Estimates of the dielectric constant of pure water as a function of distance from an ion have been given by HASTED, RITSON, and COLLIE¹⁴. Examination of their values (for half the separation, since we have an ion centered at each end of the separation distance) suggests that the estimates made here are reasonable.

To complete the evaluation of the electrostatic forces we need an estimate of the actual distances to be expected between neighboring groups. The theory is too crude to justify great expenditure of effort in calculation for different arrangements of nearest neighbors. For a resin of 5 equivalents/liter capacity, each exchange site has of the order of 300 cubic angstroms, which corresponds to a cube less than 7 \AA across. Each site might have of the order of 10 other sites near enough to be worth counting as nearest neighbors.

The considerations of the above paragraphs clearly indicate that electrostatic forces will be more important than in ordinary aqueous solutions. The numbers quoted as examples, which are not unreasonable for ion exchange resins, lead to an interaction energy between nearest neighboring sites at room temperature of the order of several times kT . This strong interaction suggests, just as it does in linear polyelectrolyte theory⁵, that ion pair formation will be greatly enhanced, and that the degree of the ion pair formation will depend, among other things, upon the geometrical and charge properties of the resin. In particular, resins with a high concentration of exchange sites will tend toward much ion pair formation. Moreover, resins which are highly

¹⁴ J. B. HASTED, D. M. RITSON and C. H. COLLIE, *J. chem. Physics* **16** (1948) 1.

crosslinked and cannot expand easily will be forced to assume configurations of higher electrostatic energy than will less crosslinked resins with the result that the more crosslinked resins will tend to contain more ion pairs. We shall soon see how these observations aid in forming a semi-quantitative understanding of the systematic behavior of many ion exchange systems.

Configuration Parameters

The configurational free energy has been assumed to depend upon some parameters which require further specification. The effective number of crosslinks, r , differs from the actual number of crosslinks in that r is supposed to count only those which actually contribute to the network and not those which only produce dangling side chains. For a resin composed of a mixture of di- and tetra-functional groups (as in a styrene-divinylbenzene copolymer) it is probably reasonable to assume that r and the number of tetra-functional groups are comparable.

The parameters v_s and χ_1 are, as pointed out elsewhere in the paper, suitable composites of the properties of the individual species of the solvent. The limitations of the present model make undesirable any course which involves great labor; we therefore shall adopt for v_s and χ_1 values appropriate to pure water. A study of the interaction of hydrocarbon polymers and water, and an estimate of the interaction between the exchange groups and solvent, permit a value of χ_1 to be approximated on the basis of the relative proportions of the non-polar and polar constituents of the resin^{13,15}. A value of χ_1 of the order of -1 would appear to be a reasonable choice.

The volume of the resin when totally stretched, v_m , is not capable of direct measurement. This quantity can be estimated, however, from the contour lengths of the chains between crosslinks, and the number of crosslinks in the resin. The effective contour lengths must be estimated in a way which allows for the imperfect flexibility of the chains. For a fuller discussion we refer to the extensive literature⁶.

Exchange Specificity

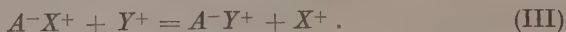
The specificity of ion pair formation at the exchange sites is the only source of ion exchange selectivity provided by the model here

¹⁵ For a discussion see W. F. McDEVIT and F. A. LONG, J.A.C.S. **74** (1952) 1090. For activity data see O. D. BONNER and V. F. HOLLAND, J.A.C.S. **77** (1955) 5828.

presented. The specificity enters through intrinsic equilibrium constants K_o for ion pair dissociation. As is well known, such constants must be sufficiently large that little ion pair formation will occur in ordinary solutions until the concentrations reach several molar. However, as has already been pointed out here, even fairly large dissociation constants can account for selective ion exchange behavior when the role of electrostatic forces is considered.

Approximate quantitative values for ion pair dissociation constants have been estimated by several workers^{10, 16} and the approximate range in which the constants fall is indicated by a small amount of experimental work. More indirect evidence is provided by the values necessary to bring experimental measurements on linear polyelectrolytes and resins into accord with simple models for these substances. These criteria suggest that dissociation constants of the order of 10 are to be expected.

The model depends as crucially upon the differences in K_o for different kinds of exchangeable ions as it depends upon the range of magnitude in which they all lie. Here experimental data are particularly scanty, and we shall rely for the most part upon some very simple calculations. For definiteness, consider a cation resin with sites which we shall represent as A^- , in contact with two kinds of cations, X^+ and Y^+ . We require information concerning the reaction



If we assume the main factor governing the free energy change of reaction (III) is the difference in electrostatic energy of the ion pairs A^-X^+ and A^-Y^+ , the free energy can be estimated from the size of the hydrated X^+ and Y^+ ions, together with the radius of the site ion A^- . In making such a calculation, it must be remembered that the dielectric constant is much lower than its value in pure water. The calculation is crude, not only because the electrostatic energy cannot be accurately measured, but also because entropy differences, which must exist, are not taken into consideration.

Tentatively, we conclude from considerations such as those of the above paragraph, that among ions of the same charge, the larger hydrated ion will possess the greater dissociation constant. For the alkali metal ions, this causes dissociation constants to decrease in the

¹⁶ R. M. Fuoss, Trans. Faraday Soc. **30** (1934) 967.

direction Li^+ , Na^+ , K^+ , in conformity with the bulk of ion exchange experiment. The dissociation constant for Na^+ might be expected to be from 2 to 10 times as large as that for K^+ .

V. Numerical Results

To give insight into the behavior to be expected of the model described in the preceding sections, we present calculations of the ion exchange equilibria and swelling in several hypothetical resins. Calculations were made for resins of 5%, 15%, and 25% crosslinking, and, for the 15% crosslinked resin, at two densities of exchange sites. The parameters governing the configurational properties of the resins were chosen so as to approximate those of sulfonated polystyrene-divinylbenzene copolymers. The lattice parameters correspond to a somewhat imperfect closest packed lattice. The bulk dielectric constant in the resin was taken as $D' = 40$, a value estimated from the average volume fraction of water in the swollen resins. As the theory is almost completely insensitive to D' , its change with the swelling of the resin was neglected, even though large swellings occurred, particularly in the 5% crosslinked resin. The effective dielectric constant for nearest neighbor interaction, D'' , was taken to be a linear function of the distance between adjacent sites. The screening parameter κ' was taken to be equal to κ , the value in the external solution. This is reasonable because the effects of the differences in dielectric constant and volume fraction of solvent between the interior of the gel and the external solution largely cancel in κ' . Using the molecular weight and density of the monomer, the dry volume per exchange group could be estimated, as could be r_0^0 , the distance between adjacent sites in dry resin. The exchange groups were assumed to have little affinity for hydrogen ion. Binding constants for Na^+ and K^+ were chosen to be consistent with observed properties of sodium *p*-toluene sulfonate¹⁶. These input data are summarized in table 1.

In the first series of calculations, exchange equilibria and swelling were computed for resins in contact with an external solution of total ionic strength 0.01, with concentration ratios $(Na^+)/(K^+) = 99, 1$, and $1/99$. Some remarks indicating the methods of computation are provided in appendix 4. The results are shown in table 2. Let us first compare the ion exchange specificity of resins of different crosslinking. We find good qualitative confirmation of the trend, predicted earlier in the

paper, toward higher specificity in more highly crosslinked resins. The order of magnitude of the equilibrium constants compares favorably with that of experimental data, some of which are listed for comparison in table 3. The crudeness of the model and the lack of precise knowledge of the input parameters make more than a qualitative comparison inadvisable. Moreover, no attempt was made to match any theoretical and experimental point, and therefore, the theoretical and experimental exchange constants are not strictly comparable. Note also that the partially desulfonated resin (III) shows a lower specificity than does the fully sulfonated resin (II) of the same crosslinking, in accord with experiment.

A most gratifying feature of the results is the trend in K_K^{Na} with the external concentration ratios. This shows that changes in the degree of binding, as the concentration ratio changes, are small enough that the direction of variation of the ion exchange equilibrium quotient is governed by its direct dependence on $(Na^+)/ (K^+)$. As a result, in the high sodium systems, the resin has, relatively, a greater affinity for K^+ , while, in the high potassium systems, it has a relatively greater affinity for Na^+ . In agreement with experiment, we find this trend to be more pronounced for the more selective exchangers. Thus, for the first time a simple mechanism is found to be capable of predicting the major features of ion exchange equilibria on a molecular basis.

The swelling predicted by the model is also in qualitative accord with experiment. The volume increases when the resin suffers replacement of favored by less favored ions.

A second series of calculations was performed to study the effect of the external electrolyte concentration upon the swelling and exchange equilibria. The resins were assumed to be in contact with 99% Na^+ , 1% K^+ solutions of ionic strengths 0.01 and 0.1, and the degree of binding and the volume were determined, as described in Appendix 4. The results are shown in table 4. The calculations were only carried out for relatively small ionic strengths as the equations used were derived assuming that the resin could contain only negligible amounts of non-exchange electrolyte.

The increased shielding occurring at the higher ionic strength is seen to affect both the swelling and the exchange equilibria. The smaller swelling in the more concentrated solution is to be expected because the electrostatic interaction has been reduced. The decrease in binding indicates that the decrease in interaction influences the bin-

ding more than does the mass-action effect of the higher concentration of exchangeable ions. As a result of the decrease in binding, the exchange equilibrium quotients tend toward unity as the concentration increases. The available data indicate that both these phenomena predicted by the model have been observed². Both calculation and experiment indicate that the change in swelling with concentration is greater for the more sparsely crosslinked resin.

Despite the inadvisability of attempting quantitative comparisons with experiment, it is tempting to see just how large the discrepancy between model and experiment is, and whether any deviations can be explained. In table 5 can be found a comparison of the calculated and observed exchange constants. The 25% crosslinked resin exchange constants are within 15% of the experimental values and for the 15% crosslinked resin, there is a probably fortuitous quantitative agreement over the entire concentration range. Note that only the 5% crosslinked resin shows large deviations from experiment. It should be reiterated that no attempt was made to fit the computations at any experimental point. If we were to modify the values of K_K and K_{Na} , not only would the absolute magnitudes of the exchange constant K_K^{Na} change, but also the dependence of K_K^{Na} on concentration would be modified. It is therefore probable that some values of K_K and K_{Na} could be found that would provide a better fit to experiment.

Over and above this, however, the quantitative discrepancies evidenced in table 5 are indicative of a slight failure of the model used. We note that in all three resins, the observed change of K_K^{Na} with concentration is greater than the computed change. (We must admit some surprise in noting that the rate of change, and the absolute magnitudes of the exchange constants for the 5% crosslinked resin are so close to those of the 15% crosslinked resin.) An examination of the computed and experimental volume changes, recorded in tables 2 and 3, show that the model discussed in this paper expands more than a real resin of the same degree of crosslinking. The amount by which the model overexpands is indicative of and partially responsible for the insufficient computed change of selectivity. The flaw in the molecular model responsible for this excess expansion is easy to discern. We have assumed that all the electrostatic energy is available for the expansion of the pseudo-lattice. Let us consider some one charge surrounded by its ten nearest neighbors. Of these ten nearest neighbors, two are almost certain to be on the same chain as the central charge. As pointed out

in previous papers⁵, due to the fixed valence angle between atoms and the hindered rotation about bonds, adjacent charges on a polymer chain are largely ineffective in expanding the molecule. Now, in the 25% crosslinked resin, some 20% (2/10) of the electrostatic energy, due to interaction of the central charge with its neighbors, is of just this type. While there is not a linear relationship between the total electrostatic energy available for expansion and the volume, it is obvious that the smaller the effective repulsive energy, the less the resin swells. Note that the experimental and theoretical volumes differ by about 15%.

Of course, as the amount of crosslinking decreases, the fraction of the energy unavailable for expansion increases. This occurs because nearest neighbors on the same chain as the central charge cannot get further away than a few bond distances and angles will permit, whereas charges on other chains are not so restricted in their movements. Therefore, the fraction of interaction energy due to groups on the same chain increases. By the time the crosslinking is as low as 5% we should

Table 1. Assumed characteristics of resins^a

A. Properties common to all all resins considered				
$z = 10$	$\chi_1 = 1$	$K_K = 10$		
$D' = 40$	$\kappa = 1/30$ (ionic strength = 0.01)			
$D'' = 5(r_0 - 4), r_0 < 12$	$\kappa = 1/9.5$ (ionic strength = 0.1)	$K_{Na} = 40$		
$= D', r_0 > 12$	$\kappa' = \kappa$			
B. Properties differing for different resins				
Resin	I	II	III	IV
$r_0^0 (\text{\AA})$	7.5	7.5	9.4	7.5
v_0/Zv_s	13.9	13.9	27.8	13.9
v/Z	0.25	0.15	0.30	0.05
$(v_m/v)^{2/3}$	1.44	2.36	2.36	9.00
C. Summary				

The above is equivalent to polystyrene-divinylbenzene resins,

I: 25% crosslinked, fully sulfonated

II: 15% crosslinked, fully sulfonated

III: 15% crosslinked, 50% sulfonated

IV: 5% crosslinked, fully sulfonated

^a All symbols are defined in the text.

Table 2. *Properties calculated for ion exchange resins of characteristics listed in table 1^a*

external (Na^+)	0.0099 M	0.0050 M	0.0001 M
(K^+)	0.0001 M	0.0050 M	0.0099 M
Resin I. r_0	8.65 Å	8.60 Å	8.55 Å
α'	0.46	0.43	0.42
v/v_0	1.53	1.51	1.48
K_K^{Na}	0.379	0.490	0.563
Resin II. r_0	10.95 Å	10.80 Å	10.73 Å
α'	0.70	0.64	0.61
v/v_0	3.12	2.98	2.93
K_K^{Na}	0.522	0.645	0.706
Resin III. r_0	11.50 Å	11.33 Å	11.20 Å
α'	0.79	0.70	0.64
v/v_0	1.83	1.75	1.70
K_K^{Na}	0.622	0.695	0.729
Resin IV. r_0	18.3 Å	18.2 Å	18.1 Å
α'	0.987	0.970	0.954
v/v_0	14.6	14.3	14.1
K_K^{Na}	0.960	0.964	0.970

^a r_0 is the distance, in angstroms, between adjacent exchange sites. α' is the fraction of exchange sites not bound to an exchangeable ion. v/v_0 is the ratio of resin volume to that of the same amount of dry resin. K_K^{Na} is the exchange equilibrium constant (K^+) (Na^+ in resin)/(Na^+) (K^+ in resin).

Table 3. *Experimental Resin Parameters*

A. Ion Exchange Equilibrium Constants K_K^{Na} for divinylbenzene-polystyrene sulfonated resins^a

External conc. ratio (K^+)/(Na^+)	1/99	1	99
25% Crosslinked	0.36	0.52	0.63
15% Crosslinked	0.41	0.52	0.57
5½% Crosslinked	0.54	0.68	0.12

B. Swelling Ratios v/v_0 for divinylbenzene-polystyrene sulfonated Resins in Potassium Form^b

25% Crosslinked	1.33
15% Crosslinked	1.75
5% Crosslinked	2.05

^a Data from Reference 8.

^b Data from Reference 4.

Table 4. *Dependence of Calculated Resin Properties on Ionic Strength of the External Solution. Calculation for $(Na^+)/ (K^+) = 99$*

Ionic Strength	0.01	0.1
Resin I. r_0	8.65 Å	8.64 Å
α'	0.46	0.53
v/v_0	1.53	1.52
K_K^{Na}	0.379	0.420
Resin II. r_0	10.95 Å	10.22 Å
α'	0.70	0.79
v/v_0	3.12	2.54
K_K^{Na}	0.522	0.622
Resin III. r_0	11.50 Å	11.10 Å
α'	0.79	0.89
v/v_0	1.83	1.65
K_K^{Na}	0.622	0.755

Table 5. *Comparison of Calculated and Experimental Exchange Equilibrium Constants $K_K^{Na^a}$*

The Quantity tabulated is the ratio of K_K^{Na} to its value for the same resin when $(K^+)/ (Na^+)$ is 1/99.

External conc. ratio $(K^+)/ (Na^+)$	1/99	1	99
25% Crosslinking (Resin I)			
exptl.	1.00	1.44	1.75
calc.	1.00	1.29	1.49
15% Crosslinking (Resin II)			
exptl.	1.00	1.27	1.39
calc.	1.00	1.24	1.35
5% Crosslinking (Resin II)			
exptl ^b .	1.00	1.26	1.33
calc.	1.00	1.00	1.01

^a Experimental Data from Table 3.

^b Experimental value for 5½% Crosslinked resin.

really be using a model in which the interactions between chains are neglected and only interactions along one chain used. Except for his neglect of ion binding, this corresponds to the model for dilute polyelectrolyte gels developed by KATCHALSKY and co-workers¹⁷. The neglect of small ion binding makes the KATCHALSKY theory inapplicable to ion exchange phenomena.

Finally, we note that the above considerations explain both the deviations in volume and selectivity. For, the selectivity depends directly upon the amount of binding which in turns depends upon the existence of a large repulsive potential energy between neighboring sites. The energy which may be unavailable for expansion is just the force responsible for ion binding⁵. Thus we anticipate that the 5% crosslinked resin should have greater selectivity than computed on the basis of the liquid-like model due to the combined effects of larger binding and diminished expansion. It should be recalled that these latter two quantities are also interdependent and have been separated only for convenience of discussion.

We conclude then that the model described in this paper is in very reasonable agreement with experiment for large degrees of crosslinking. The deviations from experiment at low degrees of crosslinking seem to be inherent primarily in the approximations used to compute the electrostatic energy. We require no new concepts or unusual processes to explain the observations and the deviations between model and experiment.

VI. General Discussion

The only previous attempt at a completely molecular description of polyelectrolyte gels is due to KATCHALSKY and co-workers¹⁷. Their considerations were intended to apply only to lightly crosslinked gels and exclude any discussion of ion exchange phenomena. KATCHALSKY did point out the qualitative relation between electrostatic forces and gel volume, and considered the rôle of elastic deformation and gel solvent mixing. However, he did not consider ion binding, and calculated the electrostatic interactions in a way which can only be justified when interactions between charges on different chains can be neglected relative to interactions between charges on the same chain. KATCHALSKY'S treatment, except for the omission of ion binding, is a very

¹⁷ A. KATCHALSKY, S. LIFSON and H. EISENBERG, *J. Polymer Sci.* **7** (1951) 57; **8** (1952) 476; *Progress in Biophysics* **4** (1954) 1.

valuable discussion of very dilute gels, to which part of the development of this paper does not apply.

Most of the theoretical discussion of ion exchange resins, has, in the past, been thermodynamic in nature. It would be desirable to consider the relation between the usual thermodynamic formalism and the molecular picture presented in this paper. In the thermodynamic development, as presented by GREGOR³, for example, the resin is represented as a deformable membrane impermeable to and enclosing the fixed ions of the resin. The membrane is to be permeable to mobile ions and solvent. All components of the system except the membrane are to be regarded as incompressible, and the region inside the membrane is maintained electrically neutral. The condition of thermodynamic equilibrium with respect to the distribution of solvent across the membrane leads to the relation

$$\pi \bar{v}_s = RT \ln (a_{so}/a_{si}) \quad (13)$$

where \bar{v}_s is the partial molal volume of solvent, a_{so} and a_{si} are the activities of solvent outside and inside the membrane, and $P + \pi$ is the pressure inside the membrane when P is the pressure outside the membrane. For definiteness, we now consider a cation exchanger. Thermodynamic equilibrium with respect to the distribution of exchangeable cations of types σ and σ' requires that

$$\pi (\bar{v}_\sigma - \bar{v}_{\sigma'}) = RT \ln \left(\frac{a_{\sigma 0} a_{\sigma' i}}{a_{\sigma i} a_{\sigma' 0}} \right) \quad (14)$$

where \bar{v}_σ and $\bar{v}_{\sigma'}$ are the partial molal volumes of species σ and σ' . The volumes \bar{v}_σ and the activities a_σ must of course refer to the same species, e. g. if the volumes of the hydrated ions are used, then so must also be the corresponding activities for hydrated ions. The cationic activities do not satisfy equations corresponding to Eq. (13) because of the imposition of the condition of electrical neutrality. Finally, thermodynamic equilibrium with respect to the distribution of mobile anions (of kinds τ) leads to

$$\pi (\bar{v}_\sigma + \bar{v}_\tau) = RT \ln \left(\frac{a_{\sigma 0} a_{\tau 0}}{a_{\sigma i} a_{\tau i}} \right). \quad (15)$$

The pressure π is determined by the elastic properties of the membrane, and is defined thermodynamically by

$$\pi = \frac{\partial F_{\text{membrane}}}{\partial v}. \quad (16)$$

where F_{membrane} is the free energy of deformation of the membrane. The activities a_s , a_o and a_r are referred to, as a standard state, the hypothetical ideal one molal solution. As in any osmotic equilibrium, it is to be understood that the activities appearing in equations (13)–(16) are all computed at the pressure P .

In order to evaluate the properties of a resin in terms of Eqs. (13) to (16), it is necessary to know the volume dependence of F_{membrane} , and the activity coefficients of all species on both sides of the membrane. It is also necessary to apply the condition of electrical neutrality to the concentrations of the ions within the membrane.

The thermodynamic theory is a completely consistent and valid formulation, irrespective of the actual properties of the exchange material, assuming only that the resin volume is electrically neutral. However, its usefulness will depend upon our ability to evaluate π and the activities by independent means. If the membrane model is not an accurate physical representation of the resin, the activities necessary to satisfy experimental data will deviate widely from those of ordinary solutions of the same composition. Measurements of activity coefficients of ions in resins indeed indicate that there is a marked qualitative difference from the behavior of ions in ordinary electrolyte solutions¹⁸. Ion exchange equilibria also show that there is not even the expected correlation between the activity coefficients of various ions under similar conditions^{2, 4, 8}. Moreover, the thermodynamic theory is incapable of suggesting the form of the volume dependence of the membrane stretching free energy, and an empirical relation must be adopted. Considerations such as these indicate the essential limitations of a thermodynamic theory which is not based on a sufficiently detailed representation of the system.

Let us now turn to a discussion of the implications of the molecular theory presented in this paper. We shall discuss, in order, the reason for the abnormal depression of the activity coefficients of the mobile ions¹⁸, the volume changes on swelling, the effects of stripping of the hydration shells of mobile ions in very concentrated solutions, and the diffusion of both charged and neutral particles through the resin.

The considerations of this paper lead us to believe that the activity coefficients of the counterions of the resin should behave in a manner qualitatively similar to that of counterions to an ordinary polyelec-

¹⁸ H. P. GREGOR and M. H. GOTTLIEB, J.A.C.S. **75** (1953) 3539; M. H. GOTTLIEB and H. P. GREGOR, J.A.C.S. **76** (1954) 4639.

trolyte in solutions. That is, the activity coefficient is depressed by the combined effects of ion binding and electrostatic interaction with the fixed charges. If the concentration of counterions in the solution is increased at constant polymer concentration, the fraction of ions bound to the polymer represents an increasingly smaller fraction of the total number of ions in solution. Moreover, the increased electrolyte concentration provides more efficient shielding of the fixed charges. Both of these effects tend to markedly increase the activity coefficient of the counterions towards unity. This behavior has been observed in both cationic and anionic exchange resins¹⁸.

The behavior of the activity coefficients, cited in the last paragraph, is direct evidence of the strong interactions operative between the charge groups on the resin. It should be noted that the additivity of integrated average exchange constants does not imply a lack of interaction between the exchange groups.

We have already pointed out that the functional form of the free energy of stretching the membrane cannot be predicted by the thermodynamic theory. On the other hand, the molecular picture adopted in this paper has led to a prediction of the volume changes to be expected as a function of the exchange reaction constants and the concentration which is in good agreement with experiment. It should be pointed out that the only force responsible for the swelling of the resin was the electrostatic interaction between the charged groups fixed on the polymer network. At no time was it necessary to consider the space filling properties of the ions or to ascribe any portion of the volume change to the differences in volumes of the ions involved in the exchange reaction³. Further, it has not been necessary to introduce a distribution of sites to account for the experimental data⁸. It is one of the principal achievements of the theory presented that the volume changes are explained rather than used to correlate the data. The fit of the data which can be obtained with the use of only one kind of site does not preclude a distribution of sites but it does indicate that the major features of the ion exchange equilibria are determined by the electrostatic forces operative between fixed charges of the polymer network and not by some other and more subtle force.

The development of this paper has been primarily concerned with those properties which should be characteristic of all resin systems. A variety of experimental evidence suggests that in particular experiments other more specialized factors come into play. Probably among

the more important of these are processes involving changes in the hydration states of exchangeable ions. This can be responsible for reversing the order of selectivity, notably in systems where essentially all the water is in the hydration spheres of the various ions. It is possible that in extremely concentrated resins, a deficiency of water will be experienced by ions within the resin, even when the external concentrations are small. A more extensive discussion of the possible effects of changes in hydration may be found in the work of Diamond¹⁹.

Let us now turn to a discussion of the diffusion of mobile ions²⁰ and non-electrolyte molecules¹⁸ through the resin. We may immediately note that the rate of diffusion of anions through the resin should be slower than in an ordinary solution since they are repelled from it by the fixed charges on the polymer chains. On the other hand, the rate of transfer of the cations should be of the same order of magnitude as in an ionic solution of comparable concentration. Moreover, if the mechanism of cation transfer is similar to the mechanism of the transfer of protons through the water lattice, (i. e. transfer from site to site), then it might be anticipated that the rate of diffusion will be greater than in the open solution. However, the rate of diffusion will then be controlled by the rates of ionization processes. Neutral molecules will diffuse at a slower rate within the resin than in solution for three reasons. Firstly, there is electrostriction of the solvent which tends to exclude from the resin any material of low dielectric constant. Secondly, the volume fraction of solvent in the resin matrix is much smaller than outside, leading to a small free volume. Finally, there is the possibility of the adsorption of the non-electrolyte onto the hydrocarbon residues of the fixed polymer chains. As is easily seen, all these effects tend to reduce the rate at which a non-electrolyte molecule may move through the resin.

Finally, we may mention that this model indicates what must be considered to predict the behavior of ion exchange resins in mixed solvents²¹. A most important factor is the dielectric constant, which, for most mixtures containing organic solvents, is less than that of water. The local effective dielectric constants within the resin will be correspondingly still further reduced. In addition, it is possible that the

¹⁹ R. M. DIAMOND, *J.A.C.S.* **77** (1955) 2978.

²⁰ See for example, G. BOYD et al, *J.A.C.S.* **69** (1947) 2836.

²¹ H. P. GREGOR, D. NOBEL and M. H. GOTTLIEB, *J. phys. Chem.* **59** (1955) 10.

dissociation constants of the various kinds of ion pairs may be different due to differences in solvation. It is likely that under most circumstances the factors just considered will lead to an increased swelling of the resin. It is not advisable to make particularly general statements with regard to the exchange equilibria in mixed solvents.

Appendix 1. The Free Energy of Ion Binding

Eq. (1) of the main text describes the chemical contribution to the free energy when $\{n_\sigma\}$ ions of types σ are bound to resin sites. Electrostatic contributions to the free energy are to be omitted from F_{chem} , so that the activity coefficients of the ions taking part in the binding may be assumed to be nearly unity. Furthermore, the sites to which various ions will bind must be regarded as completely determined, since F_{chem} is not to include any free energy resulting from the multiplicity of ways the bound ions can be arranged in the resin. The free energy for binding an ion, then, will involve the standard state chemical potentials for the exchange site in the free state, $\tilde{\mu}_0^0$, and in a bound state involving an ion σ , $\tilde{\mu}_\sigma^0$. The chemical potential for the free ion μ_σ may be taken as the ideal solution value,

$$\mu_\sigma = \mu_\sigma^0 + kT \ln c_\sigma. \quad (\text{A } 1-1)$$

(See the main text for definitions of symbols used there.)

For the reasons discussed above, F_{chem} will be of the form

$$F_{chem} = \sum_{\sigma \neq 0} n_\sigma (\tilde{\mu}_0^0 - \mu_\sigma - \tilde{\mu}_\sigma^0). \quad (\text{A } 1-2)$$

Introducing the intrinsic binding constants K_σ , related to the chemical potentials by

$$\tilde{\mu}_0^0 + \mu_\sigma - \tilde{\mu}_\sigma^0 = -kT \ln K_\sigma (\sigma \neq 0). \quad (\text{A } 1-3)$$

Eq. (1) of the main text may be obtained.

Appendix 2. Configurational Free Energy in Highly Swollen Networks

The distribution of configurations at a given resin volume has been assumed to be independent of the presence of charged groups, so that the configurational free energy may be evaluated by methods appropriate to uncharged gels. Network swelling in such structures has been considered by FLORY⁶ and others. Although in our opinion the details of the theory and its application to specific systems continue to raise

serious questions, the approach developed by FLORY will certainly lead to a qualitative description of the swelling effect. The networks with which we are concerned are sufficiently stretched, however, that FLORY's theory must be modified to allow for the finite contour lengths of the polymer chains. Such a modification has been considered briefly by KATCHALSKY, KÜNZLE, and KUHN²². Unfortunately they do not provide sufficient detail that we can follow their argument, so we have made our own crude analysis, which yields somewhat different results.

According to FLORY's theory, the configurational free energy can be written as the sum of an elastic contribution F_{str} and a mixing contribution calculable from the FLORY-HUGGINS solution theory⁶.

$$F_{con}(v) = F_{str}(v) + \frac{v - v_0}{v_s} kT \left[\ln \frac{v - v_0}{v} + \chi_1 \frac{v_0}{v} \right]. \quad (\text{A2-1})$$

(Throughout the appendix we shall use without comment any symbols defined in section II of the main text.) It is the elastic contribution whose calculation must be refined. FLORY calculates it in terms of three partial processes: (i) breaking the network into separated polymer chains. (ii) stretching the separated polymer chains from their equilibrium length distribution to that characteristic of the swollen network, (iii) reconstructing the network (now swollen) from the stretched chains. The free energy change for processes (i) and (iii) is $(v kT/2) \ln(v/v_0)$, independently of the degree to which the chains are stretched in process (ii). This assumes the crosslinking is done by tetrafunctional groups, as is most frequently the case.

Process (ii) is affected by the finite chain lengths. We proceed as did FLORY, but we will replace the Gaussian a priori probability distribution by an expression more appropriate to stretched chains. The free energy change for process (ii) is

$$\Delta F_{ii}(v) = -kT \int_0^\infty g(v, s) \ln [v W(s)/g(v, s)] ds \quad (\text{A2-2})$$

where $g(v, s)$ is the number density of polymer chains at end to end distance s in a resin of volume v , and $W(s)$ is the a priori probability density that a chain will assume the end to end distance s . The basic assumption of FLORY's method is that swelling proportionally stretches every chain, so that $g(v, s) v ds = g\left(v_0, \left\{\frac{v_0}{v}\right\}^{1/2} s\right) v_0 ds$, where the factors

²² A. KATCHALSKY, O. KÜNZLE and W. KUHN, J. Polymer Sci. 5 (1950) 283.

v and v_0 take into account the fact that the volume element does not stretch. On this basis, the formula for g must be

$$g(v, s) ds = v \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{3}{2} \left(\frac{s}{s_0} \right)^2 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} \right\} \left(\frac{v_0}{v} \right)^{4/3} \frac{s^2 ds}{s_0^3}. \quad (\text{A } 2-3)$$

Here s_0 is the root mean square length of a chain in a relaxed network (of volume v_0)²³. Eq. (A 2-3) cannot be exactly correct at large swellings because it asserts that the Gaussian character of the distribution is not altered. However, as g is normalized at the volume v , the free energy calculated from Eq. (A 2-2) cannot be far from the proper value.

The a priori probability density $W(s)$, on the other hand, enters Eq. (A 2-2) importantly for only certain values of s which may not be those for which $W(s)$ is large. Thus, even though $W(s)$ is also normalized, the calculated free energy can be quite sensitive to errors in the form of $W(s)$. We therefore introduce for $W(s)$ an expression more accurate than the Gaussian function for large s ,

$$W(s) ds = \text{constant} \cdot \exp \left[- \frac{s_m^2}{s_0^2} \int_0^s L^{-1} \left(\frac{s}{s_m} \right) ds \right] 4\pi s^2 ds \quad (\text{A } 2-4)$$

where s_m is the contour length of a chain, and L^{-1} is the inverse LAN-GEVIN function²⁴. We assume all the polymer chains have the same value of s_m . In using Eq. (A 2-4), we approximate L^{-1} by an expression employed by KUHN and GRÜN²⁵,

$$L^{-1}(x) \approx 3x \left(1 + \frac{0.6 x^2}{1 - x^2} \right). \quad (\text{A } 2-5)$$

Inserting Eqs. (A 2-3)–(A 2-5) into (A 2-2), and performing the indicated operations, one may find

$$\begin{aligned} \Delta F_{ii}(v) = & \frac{3}{2} kTv \left[0.4 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{2/3} - 1 + 0.6 \left(\frac{v_0}{v} \right)^{2/3} \ln \left\{ 1 - \left(\frac{v}{v_0} \right)^{2/3} \right\} \right] \\ & - v kT \ln \left(\frac{v}{v_0} \right). \end{aligned} \quad (\text{A } 2-6)$$

²³ Eq. (A 2-3) may be reconciled with Flory's Eq. (35) of p. 578 of reference 5, by putting $\alpha_x = \alpha_y = \alpha_z = \left(\frac{v_0}{v} \right)^{1/3}$, and $\beta^2 s_0^2 = \frac{3}{2}$.

²⁴ Eq. (A 2-4) is equivalent to Eq. (B 5) of p. 428 of reference 5, as may be seen by expressing n and l of that equation of terms of s_0 and s_m . The necessary relations are $s_m = nl$, $s_0^2 = nl^2$.

²⁵ W. KUHN and F. GRÜN, Kolloid-Z. **101** (1942) 248.

In the analysis leading to (A 2-6), one additional approximation has been introduced. We have replaced

$$\int_0^\infty g(v, s) \ln \left(1 - \frac{s^2}{s_m^2} \right) ds \equiv v \ln \left(1 - \frac{s^2}{s_m^2} \right)_v \text{ by } v \ln \left(1 - \frac{\langle s^2 \rangle_v}{s_m^2} \right).$$

These expressions differ in terms of order $(\langle s^2 \rangle_v / s_m^2)^2$, but the nature of the proceedings suggests that this will not be the major source of uncertainty in the swelling theory. In (A 2-6), we have also identified $\langle s^2 \rangle_v / s_0^2$ with $(v/v_0)^{2/3}$, and $\langle s^2 \rangle_v / s_m^2$ with $(v/v_m)^{2/3}$ so as to cast the result entirely in terms of observable quantities.

Combining Eq. (A 2-6) with the result quoted for processes (i) and (iii), one obtains

$$F_{str} = \frac{3}{2} kTv \left[0.4 \left(\frac{v}{v_0} \right)^{2/3} - 1 - 0.6 \left(\frac{v}{v_m} \right)^{2/3} \ln \left\{ 1 - \left(\frac{v}{v_m} \right)^{2/3} \right\} \right] - \frac{vkT}{2} \ln \left(\frac{v_0}{v} \right) \quad (\text{A 2-7})$$

which, together with Eq. (A 2-1), leads to Eq. (2) of the main text. From the way in which Eq. (A 2-7) was obtained, we see that it presupposes that the polymerization took place in such a way as to make the elastically relaxed state of volume v_0 . This is presumably what would occur if the polymerization was carried out in the absence of solvent and was allowed to proceed essentially to completion. If these conditions are not met, then Eq. (A 2-7) should be replaced by an equation which takes into account the initial elastic condition of the resin.

There are at least two complications inherent in the use of the FLORY-HUGGINS formula for the mixing free energy which was displayed without comment in Eq. (A 2-1). First, it has been assumed that the total volume of the system remains essentially constant even though the resin volume may change. Secondly, the FLORY-HUGGINS formula has been used in the form appropriate to a binary solution even though the "solvent" actually consists of a solution of small particles. After writing the FLORY-HUGGINS free energy expression, taking cognizance of all the solvent species, one may show that the mixing term of Eq. (A 2-1) results, if v_s and χ_1 are suitable composites of the properties of the individual "solvent" species.

Appendix 3. Electrostatic and Distributional Free Energy

The free energy contribution F_{int} defined in the main text consists of the total free energy of a resin system of specified volume and num-

bers of bound ions of each kind, less free energy contributions F_{con} and F_{chem} which are the same for all the different arrangements of the bound ions on the resin. F_{int} may not be computed, however, by breaking up the remaining contributions to the free energy into additive terms, because different arrangements of the same numbers of bound charges involve different electrostatic interaction energies. Instead, it is necessary to proceed from a somewhat more fundamental viewpoint, and (i) compute the "free energy" for each "microscopic" state characterized by an assignment of bound ions to specific sites, then (ii) combine these microscopic states, with weighting factors dependent on their "free energies", to form a partition function from which may be obtained the free energy of the desired macroscopically specified state of the resin.

The only contribution to the free energy of each microscopic state which need concern us here is the electrostatic free energy. If we number the n_0 charged sites in any microscopic state and refer to them by indices i or j , the electrostatic free energy may be expressed in the form⁹

$$F_{el} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^{n_0} \frac{q^2 e^{-\kappa' r_{ij}}}{D' r_{ij}} - q^2 \frac{n_0 \kappa'}{D'} \quad (\text{A } 3-1)$$

where the zero of F_{el} refers to a completely uncharged resin. Any symbols not defined in this appendix have been defined in the main text. In Eq. (A 3-1), r_{ij} is the distance between the i -th and j -th resin charges. The second term of Eq. (A 3-1) is the free energy required to build ion atmospheres about the charged sites and unbound exchangeable ions within the resin. Eq. (A 3-1) is formulated subject to two restricting conditions, the first of which is that $\kappa' R \gg 1$ where R is of the order of a dimension of a resin particle. The second restriction is that the concentration of charged sites in the resin be much higher than the concentration of the external solution, so that all the counter ions to the resin charges may be expected to remain within the resin. It is the first restriction which allows the familiar DEBYE-HÜCKEL term to be used, while the second restriction makes appropriate the use of the ion atmosphere terms characteristic of the interior of the resin.

It would be a formidable problem to evaluate Eq. (A 3-1) for any one charge distribution, let alone for the enormous number of charge distributions occurring in any macroscopically specified resin state. We therefore restrict our consideration to only closely neighboring charge groups. For the purpose of computing distances in the resin, we regard

the sites as in some sort of average spatial configuration, thereby assuming that the electrostatic energy is insensitive to the polymer configuration at specified volume, just as was done when computing the configurational free energy. In typical resins the degree of crosslinking is sufficiently high that many sites which are not near neighbors along the polymer chains are spatially in close proximity. Therefore, consideration of interactions only between exchange sites which are nearest neighbors along the chains, as in the treatment of linear polyelectrolytes⁵, will no longer in general be appropriate. We shall, instead, regard the exchange sites as being distributed throughout the volume of the resin with a liquid-like distribution, and use an approximate method for evaluating interactions between spatially closest neighboring sites irrespective of the manner of their connection along the chains.

In accordance with the plan outlined in the preceding paragraph, we place the Z exchange sites of the resin on a lattice of coordination number z and total volume v . We then wish to compute the partition function for the situation where n_0 of the sites remain charged, and $\{n_\sigma\}$ ($\sigma \neq 0$) are occupied by ions of types σ , when each charged site (plus counter ion) contributes $-q^2 n_0 \kappa' / D'$ to the free energy, and there is an interaction energy $q^2 \exp(-\kappa' r_0) / D'' r_0$ between each pair of nearest neighboring sites (at a distance apart r_0), both of which are charged. The problem just described is essentially that of a lattice liquid with "holes", with all the "molecules" fixed at their lattice points¹¹. The only complication is that the "holes" are of different kinds σ , with different arrangements of "kinds of holes" being energetically equivalent. We may therefore compute the free energy of an appropriate lattice liquid with but one kind of "holes". Using the quasi-chemical method¹¹ to evaluate the partition function, one obtains directly all but the last term of Eq. (3). The first term of Eq. (3) is the ion atmosphere free energy, and the intermediate terms are just the usual lattice liquid result. The final term of (3) is the ideal free energy of mixing of the $\{n_\sigma\}$ ($\sigma \neq 0$) ions of types σ among the bound sites.

In the linear polyelectrolyte theory, the approximation equivalent to use of the ideal free energy in the last term of Eq. (3) was found not to be in exact accord with experimental observations on polyacids⁵. Such a discrepancy could have resulted if the sites for ion pair formation were not in one to one correspondence with the polymer anions, or if non-electrostatic effects, such as, for example, those of a geometrical

nature, cause interaction between the modes of occupation of neighboring sites. The deviation from experiment caused by assuming random mixing among the bound sites did not, however, markedly affect any important features of the linear polyelectrolyte theory, and it is therefore assumed that similar considerations apply to the resin systems.

It may be seen that the above treatment of F_{int} employs the combinatorial arguments and the lattice energy of a simple hole theory of liquids, but leaves the configurational entropy to be calculated in a manner appropriate to a crosslinked polymer. Thus, we have simplified the computation of the interaction energy without removing by our simplifications either the discreteness and distinguishability of the exchange sites of the resin, or the mechanical characteristics of the polymer chains.

Appendix 4. Numerical Evaluation Methods

The simultaneous solution of Eqs. (7) and (9) is required to determine numerical values of $\{n_{\sigma}\}$ and v . We found it convenient to proceed by a partly numerical, partly analytical method. First, Eq. (7) was rearranged to the form

$$\frac{1-\alpha'}{\beta+1} = w(r_0) \quad (\text{A } 4-1)$$

and a plot was made of the relatively complicated function $w(r_0)$. Then Eqs. (A 4-1) and (4b) were solved simultaneously to obtain α' and β in terms of w and a quantity $T(r_0) \equiv \exp(-q^2 e^{-\kappa' r_0} / D' r_0 k T) - 1$. It is found that

$$\alpha' = (1-2w) / (1+4w^2 T) \quad (\text{A } 4-2a)$$

$$\beta = (1-4w^2 T + 4w T) / (1+4w^2 T) \quad (\text{A } 4-2b)$$

Substituting Eqs. (A 4-2) into (9), that equation may be reduced to

$$\ln \left(\frac{2w}{1-2w} \right) - (z-1) \ln (1+2w T) = \ln \left(\sum_{\sigma \neq 0} \frac{c_{\sigma}}{\kappa_{\sigma}} \right) - \frac{q^2 \kappa'}{D' k T} + \frac{q^2 z e^{-\kappa' r_0}}{D'' r_0 k T} \quad (\text{A } 4-3)$$

Eq. (A 4-3), a single equation in r_0 alone, is readily solved by any of the usual successive approximation methods. From the value of r_0 thus determined, v can be calculated, and $\alpha' \equiv n_0/Z$ can be obtained by direct evaluation of Eq. (A 4-2a).

Department of Chemistry, Harvard University, Cambridge 38, Mass.

Ist eine Verstärkung des latenten Bildes im Bereich geringer Schwärzungen möglich?¹

Von

PETER SCHWANKL

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. 3. 56)

Zusammenfassung

Folgende Verfahren der Verstärkung des latenten Bildes (Latensifizierung) wurden an 10 handelsüblichen in- und ausländischen Film- und Plattensorten untersucht: 2%ige wäßrige Natriumperboratlösung, 1%ige wäßrige Natriumpyrosulfitlösung, Quecksilberdampf, Essigsäuredampf. Nur in zwei Fällen konnte der effektive Schwellenwert herabgesetzt werden (Empfindlichkeitssteigerung in diesem Sinne um 51% bzw. 44%). In zwei weiteren Fällen wurde eine Empfindlichkeitssteigerung — im Sinne $-\log E$ für $S = 1.5$ nach Schleierreduktion — von 38% bzw. 35% erreicht. In den übrigen Fällen war kein oder sogar ein negativer Effekt vorhanden. Diese Ergebnisse wurden nach Auswertung von 329 Schwärzungskurven erhalten. Die hohen Empfindlichkeitssteigerungen, über die manche Autoren berichten, konnten somit nicht bestätigt werden.

Es wurden einige Verfahren der Verstärkung des latenten Bildes (Latensifizierung) im Bereich geringer Schwärzungen untersucht. Ziel waren gesicherte Angaben über Empfindlichkeitserhöhung durch 4 Latensifizierungsmethoden für 10 verschiedene handelsübliche Emulsionen. Zweck ist Herabsetzung der Belichtungszeit beim photographischen Nachweis sehr geringer Flächenhelligkeiten, was etwa für die Photographie von Dunkelwolken in der Astronomie von Bedeutung ist.

Die Auswertung in vorliegender Arbeit ging von 329 experimentell gewonnenen HURTER-DRIFFIELD-Schwärzungskurven aus².

¹ Diese Abhandlung stellt eine Zusammenfassung einer längeren unveröffentlichten Arbeit dar.

² Es sind zwar verschiedene Versuche mathematischer Erfassung der Schwärzungskurve unternommen worden — von A. P. H. TRIVELLI, Chem. Zbl. 1953, 683; F. CHAPUIS, C. C. LIENAU, R. LUTHER u. a., Ergebn. angew. physik. Chem. Bd. 6, Leipzig 1940, S. 236ff.; sowie in neuester Zeit von M. T. VIGÓN und M. A. DE LA VEGA, Chem. Zbl. 1953, 4314 —, aber eine sichere apriorische Funktion, die eine Ausgleichsrechnung gestattet, ist trotzdem nicht vorhanden (vgl. auch H. KAISER, Spectrochim. Acta 3 (1947) 60).

Da es sich hier um geringe Intensitäten bzw. Schwärzungen handelt, wurde als Maß der Empfindlichkeitsänderung die Schwellenwertänderung (1ϱ) verwandt³. Und zwar wurde als Empfindlichkeitssteigerung um z. B. 60% eine Schwellenwertverminderung bezeichnet, die einer 1,6fachen Belichtungszeit bei konstanter Intensität entspricht. Daneben wurde zum Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeiten die Empfindlichkeitsänderung oberhalb des effektiven Schwellenwertes (und zwar für $S=1,5$) angegeben; diese wird durch eine Parallelverschiebung der Schwärzungskurve zur Abszisse ausgedrückt⁴. Allerdings ist die Durchführung einer Schleierreduktion notwendige Voraussetzung, um feststellen zu können, ob es sich um eine *echte* Empfindlichkeitserhöhung ($\Delta\epsilon$) handelt (4)⁵; siehe Abb. 1.

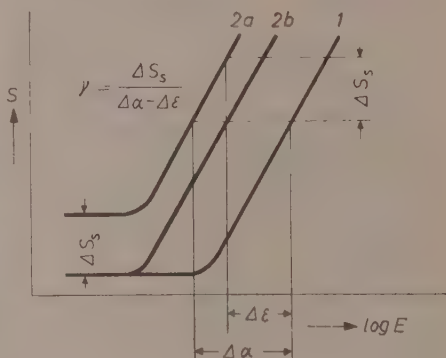


Abb. 1

Kriterium für die Brauchbarkeit von Methoden nachträglicher Empfindlichkeits-

erhöhung (Hypersensibilisierung, Latensifizierung, Superentwicklung usw.) im Bereich geringer Schwärzungen ist also eine (hinreichend große und reproduzierbare) Schwellenwertverminderung.

Die hier untersuchten Platten, Plan- und Rollfilme wurden in Perutz-Metol-Hydrochinon-Entwickler (1:5) entwickelt, dessen Temperatur

³ Vgl. J. M. EDER, *Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften*, Halle 1948, S. 342, sowie TH. VAN DIJK, *De Meteor* 8 (1952) 12.

⁴ J. M. EDER, *Rezepte*, S. 344. J. M. EDER, *Ausführl. Handb. Photogr.* III, 4, Halle 1930, 3. Aufl., S. 47. — Vgl. F. W. H. MUELLER, *Chem. Zbl.* 1951 I 2681.

⁵ Siehe auch U. SCHMIESCHEK, *Z. wiss. Photogr. Photophysik Photochem.* 39 (1940) 88. Durchgeführt ist eine Schleierreduktion offensichtlich auch bei A. HAUTOT und H. SAUVENIER, *Sci. Ind. photogr.* (2) 22 (1951) 201. — Ein typischer Fall unechter Empfindlichkeitserhöhung findet sich beschrieben bei E. v. ANGERER und G. JOOS, *Wiss. Photogr.*, Leipzig 1952, S. 103. Vergleicht man damit die entsprechende Stelle bei F. DERSCH und H. DÜRR (*Veröff. wiss. Zentral-Lab. photogr. Abt. Agfa* 5 Leipzig 1937, S. 152), so ist wahrscheinlich, daß es sich vielmehr um eine von E. v. ANGERER und G. JOOS, a. a. O., falsch verstandene Verschiebung in Abszissenrichtung handelt.

Tabelle 1. Versuchsmaterial und Versuchsdaten

Verstärkungs- mittel	Behand- lungszeit	nach	Emulsion	/10 °DIN	Em.-Nr.	Hersteller	Bem.
2% ige wäßrige Natriumper- boratlösung	1 min ⁶	W. VANSELOW, R. F. QUICK, J. A. LEER- MAKERS ⁷	Superomnia Braunsiegel Silbereosin	P 22 P 16* P 12*	38 384 38 407 38 517 38 415	Perutz	Zwischen Latens. und Entw. im Wärmelichtstrom getrocknet
1% ige wäßrige Natrium- pyrosulfat- lösung	1—2 min ⁸	W. J. Wey- ERTS, CH. W. WIEDER- HOLD ⁹	Superomnia Braunsiegel Silbereosin	P 22 P 16* P 12*	38 384 38 407 38 517 38 415	Perutz	
	5 min		Ilford HP 3	F 24	BX3RD422	Ilford	
Quecksilber- dampf (über amalgam. Cu- Blech)	4 Std	F. DERSCH, H. DÜRR; V. OBERGUG- GENBERGER u. a. ¹⁰	Silbereosin Braunsiegel Persenso Superomnia Superomnia Adox R17P Adox R21P Gevapan 33 Ilford HP 3 Peromnia	P 12* P 16* P 20* P 22 Pf 21 F 17 F 21 F 23 F 24 F 21	38 415 36 576 38 738 38 773 43 582 025 036 128 294 211 615 BX3RD422 42 843	Perutz Schleußner Gevaert Ilford Perutz	Bei 75% iger Luftfeuchtigkeit, konstant durch 30% ige H ₂ SO ₄ 11.
Quecksilber- dampf (über elementarem Hg)	12 Std		Gevapan 33 Ilford HP 3	F 23 F 24	211 615 BX3RD422	Gevaert Ilford	

Essigsäure-
dampf

Essigsäure- dampf	1 Std 10 min	F. W. H. MUELLER, J. E. BATES ¹²	Gevapan 33		F	23		211 615	Gevaert	
			Peromina	Adox R17P		F			Perutz	Schleußner
Super- entwickler Fa 19	12 min		Superomina		P	22		23 407	Perutz	
	15 min		Adox R17P		F	17		025 036	Schleußner	
	20 min		Gevapan 33		F	23		211 615	Gevaert	

* orthochromatisch; alle anderen Emulsionen sind panchrom. P = Platte (9·12); Pf = Planfilm (9·12); F = Rollfilm (6·9).

⁶ Nach H. ABERDAM, Photographie 40 (1950) 207, ist diese Latensifizierungszeit genau einzubalten.

⁷ W. VANSELOW, R. F. QUIRK und J. A. LEERMAKERS (Kodak), Sci. Ind. photogr. (2) 20 (1949) 142. Eastman Kodak Co. (W. VANSELOW, R. F. QUIRK, J. A. LEERMAKERS) U. S. P. 2 484 538. A. H. CUISINIER, Photographie 40 (1950) 227. H. ABERDAM, a. a. O.

⁸ Die Zeit kann nach H. ABERDAM, a. a. O., zwischen 5 Minuten und 1 Stunde ohne Änderung des Effektes variiert werden. ⁹ Chem. Zbl. 1949 II 616. Siehe auch A. H. CUISINIER, a. a. O.

¹⁰ F. DERSCH und H. DÜRR, a. a. O., siehe auch: A. MAY, Chem. Zbl. 1945 II 606; H. BÄCKSTRÖM, Chem. Zbl. 1946 I 1994; TH. VAN DIJK, a. a. O.; S. E. SHEPPARD, W. VANSELOW und R. F. QUIRK, Sci. Ind. photogr. (2) 17 (1946) 73; C. B. NEBLETTE, Photography, its Materials and Processes, London 1952, 5. Aufl.; Filmtechnik 17 (1941) 65. V. OBERGUGGENBERGER, a. a. O.

¹¹ F. KOHLRAUSCH, Prakt. Physik I, Leipzig und Berlin 1944, S. 242.

¹² General Aniline & Film Corp. (F. W. H. MUELLER und J. E. BATES) U. S. P. 403 428. Siehe auch: D. A. BECKHUIS, De Meteor 8 (1952) 22; S. E. SHEPPARD, a. a. O.; C. B. NEBLETTE, a. a. O.

Atmosphäre
von 98%iger
Essigsäure

Tabelle 2. Ergebnis der Intensifizierung und Superentwicklung

Verstärkungsmethode	Emulsion	I_q	Δe	$\Delta \gamma$	I_s	IS_N
Wäß. Natriumperboratlösung	Superomnia P	$0,02 \pm 0,02$	$0,05 \pm 0,02$	$0,04 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,03$	$0,31 \pm 0,03$
	Braunsiegel P	$0,07 \pm 0,02$	$0,03 \pm 0,08$	$0,08 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,13$
	Silbercosin P	$0,03 \pm 0,05$	$0,14 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,08$	$0,02 \pm 0,08$	$0,92 \pm 0,05$
Wäß. Natriumpyrosulfatlösung	Superomnia P	$0,02 \pm 0,04$	—	$0,34 \pm 0,09$	$0,05 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,07$
	Superomnia P*	$0,14 \pm 0,14$	$0,10 \pm 0,09$	$0,47 \pm 0,11$	$0,10 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,01$
	Braunsiegel P	$0,18 \pm 0,05$	—	$0,63 \pm 0,05$	$0,07 \pm 0,06$	$0,05 \pm 0,04$
	Silbercosin P	$0,00 \pm 0,04$	—	$0,49 \pm 0,08$	$0,02 \pm 0,03$	$0,04 \pm 0,02$
	Iford HP 3 F	$0,05 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,07$	$0,17 \pm 0,06$	$0,02 \pm 0,03$	$0,12 \pm 0,02$
Quecksilberdampf (über amalgam. Cu-Blech)	Silbercosin P	$0,04 \pm 0,04$	—	$0,50 \pm 0,13$	$0,22 \pm 0,05$	$0,02 \pm 0,03$
	Braunsiegel P	$0,16 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,03$	$0,08 \pm 0,20$	$0,10 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,04$
	Persenso P	$0,14 \pm 0,07$	$0,01 \pm 0,06$	$0,00 \pm 0,10$	$0,16 \pm 0,07$	$0,06 \pm 0,04$
	Superomnia P	$0,04 \pm 0,07$	—	$0,43 \pm 0,08$	$0,02 \pm 0,07$	$0,58 \pm 0,04$
	Superomnia Pf	$0,04 \pm 0,07$	$0,09 \pm 0,04$	$0,14 \pm 0,07$	$0,09 \pm 0,04$	$0,00 \pm 0,04$
	Adox R17P F	$0,02 \pm 0,05$	—	$0,28 \pm 0,08$	$0,03 \pm 0,04$	$0,13 \pm 0,04$
	Adox R21P F	$0,11 \pm 0,04$	—	$0,09 \pm 0,06$	$0,12 \pm 0,03$	$0,07 \pm 0,04$
	Peromnia F	$0,02 \pm 0,03$	—	$0,03 \pm 0,06$	$0,01 \pm 0,02$	$0,18 \pm 0,03$
	Gevapan 33 F	$0,03 \pm 0,06$	—	$0,32 \pm 0,09$	$0,03 \pm 0,04$	$0,10 \pm 0,03$
	Iford HP 3 F	$0,03 \pm 0,04$	—	$0,02 \pm 0,02$	$0,01 \pm 0,04$	$0,04 \pm 0,04$
Quecksilberdampf (über elementarem Hg)	Gevapan 33 F	$0,01 \pm 0,04$	—	$0,32 \pm 0,10$	$0,05 \pm 0,04$	$0,15 \pm 0,03$
	Iford HP 3 F	$0,06 \pm 0,04$	$0,07 \pm 0,03$	$0,13 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,04$	$0,20 \pm 0,02$

	Essigsäuredampf			F	0,09 ± 0,06 0,00 ± 0,05 - 0,06 ± 0,04	-	-	-	0,62 ± 0,13 0,45 ± 0,06 - 0,54 ± 0,11	-	0,16 ± 0,05 0,10 ± 0,06 0,04 ± 0,04	-	0,17 ± 0,02 0,03 ± 0,04 0,07 ± 0,03
	Gevapan 33	Peromnia	Adox R17P	F									
Superentwicklung mit Fa 19	Superomnia	P*			0,05 ± 0,04	0,04 ± 0,02			0,30 ± 0,04	-	0,03 ± 0,04		0,15 ± 0,01
	Adox R17P	F			0,10 ± 0,06	0,14 ± 0,04			0,11 ± 0,17		0,03 ± 0,07		0,27 ± 0,04
	Gevapan 33	F			0,14 ± 0,08	0,03 ± 0,04			0,24 ± 0,13		0,16 ± 0,07		0,44 ± 0,04
* Mit vorgeschaltetem RG 2-Filter (2 mm)													
						P = Platte			Pf = Planfilm		F = Rollfilm		

mit einem Thermostaten und einem Rührwerk über Zeit und Raum auf $20 (1 \pm 1\%) ^\circ\text{C}$ konstant gehalten wurde. Die Latensifizierung im flüssigen Medium wurde in einem Kalorimeter vorgenommen. Für die Latensifizierung im gasförmigen Medium wurde eine eigene Apparatur gebaut, die sich im wesentlichen an die von V. OBERGUGGENBERGER¹³ angegebene anlehnt. Außerdem wurde der Empfindlichkeitserhöhung versprechende Superentwickler Fa 19¹⁴ untersucht. Als Lichtquelle diente die Osram-Lichtwurf T-Lampe 8100, deren schwarze Temperatur bei 3,5 A 1735 $\pm 11^\circ\text{K}$ betrug, wie mit einem HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometer (Siemens-Halske) gemessen wurde. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Emulsion betrug 55 cm. Es wurde in völliger Dunkelheit latensifiziert, entwickelt und fixiert. Die Schwärzungskurven wurden mit einem Zeiß-Ikon-Goldberg-Densographen hergestellt. Die Absorption des Kopierkeiles ($K = 0,5$) wurde vom Zeiß-Ikon AG Goerzwerk für die Wellenlängen von 730–670 $m\mu$ als „ziemlich gleichmäßig“ angegeben; bei visueller Betrachtung erschien der Graukeil neutralgrau.

Gemessen wurde die Schleierschwärzung (S_s), die Durchhanglänge (ξ)¹⁵, der effektive Schwellenwert (ρ) und die Gradation (γ); siehe Abb. 2. Der relative Fehler der Meßwerte lag meist bei 1 bis 2%.

¹³ S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIa, Bd. 155, 1. und 2. H., 1946 = Mitt. Univ.-Sternw. Innsbruck Nr. 16, Wien 1946.

¹⁴ Hergestellt von der Firma Alfred Faber, Neu-Isenburg.

¹⁵ H. SOCHER, Ergebn. angew. physik. Chem. 5. Bd., S. 93. Hier mit ω bezeichnet. Allerdings wird keine Definition angegeben.

Hier interessierten die Differenzen obiger Meßgrößen. Und zwar wurden die Größen nicht latensifizierter von denen latensifizierter Prüflinge subtrahiert. Der Fehler wurde wie üblich mit Hilfe des GAUSSschen Fehlerfortpflanzungsgesetzes berechnet. Er ist naturgemäß gegenüber dem mittleren Fehler der unmittelbar gemessenen Größen verhältnismäßig hoch. Die echte Empfindlichkeitserhöhung $\Delta \varepsilon$ (siehe oben) wurde für $S = 1,5$ angegeben. Durch die Spezialisierung $S = 1,5$

konnten auch die Fälle $\Delta \gamma \neq 0$ und $\Delta \xi \neq 0$ mit einbezogen werden.

Aus den Werten der Tab. 2 wurden die für die Zwecke der Photographie und Photometrie sehr geringer Intensitäten brauchbaren Ergebnisse ausgewählt. Unter brauchbaren Ergebnissen wurden solche $\Delta \varrho$ - (und $\Delta \varepsilon$ -) Werte verstanden, die höchstens 35% relativen Fehler aufweisen.

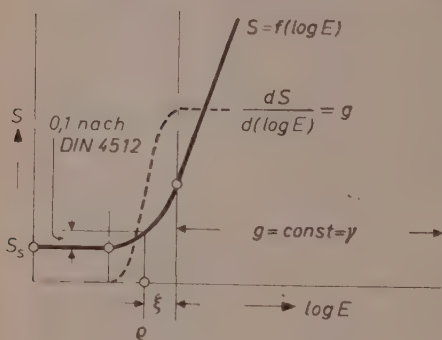


Abb. 2

Endergebnis

Wie in vorliegender Arbeit experimentell belegt wurde, ist es unmöglich, den Schwellenwert der angegebenen Emulsionstypen durch die angegebenen Methoden der Latensifizierung und durch angegebene Superentwicklung um mehr als 0,18 herabzusetzen, was einer maximalen Erhöhung der Belichtungszeit um 51% entspricht. In der Überzahl aller Fälle war kein oder sogar ein negativer Effekt vorhanden.

Für höchstempfindliche Emulsionstypen wurde keine Änderung des Schwellenwertes gefunden. Wurde bei geringer empfindlichen Emulsionstypen eine Schwellenwertverminderung gefunden — nur bei der orthochromatischen Perutz-Braunsiegel-Platte war dies der Fall —, so war diese nie so groß, daß der Schwellenwert der höchstempfindlichen Emulsionen des Handels erreicht¹⁶ oder übertroffen wurde.

Eine Anwendung dieser Methoden der Latensifizierung und Superentwicklung für den Nachweis sehr geringer Flächenhelligkeiten ist demnach nicht empfehlenswert. — Von den hier untersuchten Emulsions-

¹⁶ Dagegen vgl. U. SCHMIESCHEK, Jahrb. 1930 DVL, S. 513.

typen erscheinen (unbehandelter) Ilford HP 3- und Gevapan 33-Film für angegebene Zwecke geeignet.

Die Verschiebung der Schwärzungskurve in Richtung der Abszisse betrug — nach Schleierreduktion — höchstens 38% (für $S = 1,5$). Sie war nur in drei Fällen vorhanden. Die hohen Empfindlichkeitssteigerungen, über die manche Autoren¹⁷ berichten, konnten wir also nicht bestätigen.

Tabelle 3. Für angegebene Zwecke brauchbare Ergebnisse

Verstärkungsmethode	Emulsion		Schwellenwertverringerng (Δq) in %	Relativer Fehler von Δq in %	Parallelverschiebung in Richtung der Abszisse ($\Delta \varepsilon$) nach Schleierreduktion, für $S = 1,5$, in %	Relativer Fehler von $\Delta \varepsilon$ in %
Natriumperboratlösung	Silbereosin	P	—	—	38	28
Natriumpyrosulfitlösung	Braunsiegel	P	51	29	—	—
Quecksilberdampf	Braunsiegel	P	44	31	35	23
Fa 19	Adox R17P	F	—	—	38	29

Vorliegende Untersuchungen wurden in der Sternwarte der Universität München auf Anregung von Herrn Prof. Dr. SCHOENBERG durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. SCHOENBERG sei an dieser Stelle für Förderung der Arbeit und für zahlreiche Anregungen, Herrn Dr. A. GÜTTLER für zahlreiche Anregungen, Herrn Dr. W. PETRI, Herrn Dr. M. SAUER und Herrn Dr. H. SOCHER (Firma Perutz, München) für Hinweise gedankt. Außerdem danken wir der Firma Perutz für Unterstützung mit photographischem Material, sowie für Erlaubnis, ihre wissenschaftliche Bibliothek zu benutzen, der Firma Dr. Schlußner für Überlassung photo-

¹⁷ F. DERSCH und H. DÜRR, a. a. O.; HOPKINSON, zitiert in Filmtechnik, a. a. O.; V. OBERGUGGENBERGER, a. a. O.; H. ABERDAM, a. a. O.; D. A. BEEKHUIS, a. a. O.; W. VANSELOW, R. F. QUIRK, J. A. LEERMAKERS, a. a. O., u. a.

graphischen Materials, Herrn Dr. STROHMEIER für Leihgabe eines Multavi-Instruments, sowie der Technischen Hochschule München für Leihgabe eines HOLBORN-KURLBAUM-Pyrometers. Wir möchten nicht versäumen, Herrn Feinmechanikermeister F. KÖRNER für Anfertigung der Versuchsanordnungen und für praktische Hinweise zu danken.

München, Lothstraße 17

Versuch einer neuen Auswertung der experimentellen Ergebnisse der Untersuchung von V. OBERGUGGENBERGER¹ über Hg-Hypersensibilisierung und Feuchtigkeit der Emulsion

Von

PETER SCHWANKL

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. 3. 56)

Zusammenfassung

Die von V. OBERGUGGENBERGER angegebene Abhängigkeit des Hg-Hypersensibilisierungsprozesses von der Feuchtigkeit der Emulsion wird an Hand der experimentellen Ergebnisse dieses Autors diskutiert. Es stellt sich heraus, daß die experimentellen Ergebnisse von V. OBERGUGGENBERGER nicht ausreichen, um die These der funktionalen Abhängigkeit zwischen Quecksilberdampfwirkung und Feuchtigkeit der Emulsion zu stützen. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß die Empfindlichkeitserhöhung ($\Delta\epsilon$) durch Quecksilberdampf selbst nicht von der Feuchtigkeit der Emulsion abhängt, sondern daß sich hier zwei von einander unabhängige $\Delta\epsilon$ -Komponenten (1. Hg-Dampf, 2. Feuchtigkeit) überlagern.

Im folgenden wird die von V. OBERGUGGENBERGER angegebene Abhängigkeit des Hypersensibilisierungsprozesses von der Feuchtigkeit der Emulsion an Hand der experimentellen Ergebnisse dieses Autors diskutiert: die echte Empfindlichkeitserhöhung (siehe unten) wird berechnet und aus den so erhaltenen Werten die Möglichkeit des Nachweises eines funktionalen Zusammenhanges zwischen Empfindlichkeitserhöhung und Feuchtigkeit der Emulsion — sowie zwischen Schleierschwärzung und Feuchtigkeit der Emulsion — erörtert.

Die Diskussion ist erschwert, da V. OBERGUGGENBERGER keine Genauigkeit seiner diesbezüglichen Meßergebnisse und keine γ -Werte angibt.

¹ In: S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIa, Bd. 155, 1. und 2. H., 1946 = Mitt. Univ.-Sternw. Innsbruck Nr. 16, Wien 1946.

Der Anteil der echten Empfindlichkeitserhöhung ($\Delta \varepsilon$) wurde nach der Gleichung

$$\Delta \varepsilon = \Delta \alpha - \Delta S_s / \gamma,$$

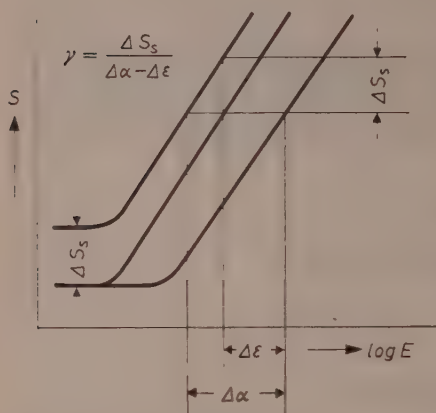


Abb. 1

die aus Abb. 1 ersichtlich ist, für $\gamma = 0,5$, für $\gamma = 1,0$ und für solche γ -Werte — als $\gamma = \infty$ symbolisch bezeichnet — berechnet, die eine Vernachlässigung des Terms $\Delta S_s / \gamma$ gegenüber $\Delta \alpha$ zulassen ($S_s =$ Schleierschwärzung). In letztem Fall ist also der Betrag der echten Empfindlichkeitserhöhung gleich dem Betrag der gesamten Empfindlichkeitserhöhung („unechte“ Empfindlichkeitserhöhung):

$$\Delta \varepsilon < \Delta \varepsilon_{\gamma=\infty} = \Delta \alpha.$$

Der von V. OBERGUGGENBERGER angegebene Gewinn in Größenklassen wurde nach

$$I/I_0 = 10^{-0,4 \Delta m},$$

also

$$\Delta \alpha = -0,4 \Delta m$$

umgerechnet.

Genannter Autor fand von 16 Emulsionstypen nur 5, die den Bedingungen des lohnenden Empfindlichkeitszuwachs, der Reproduzierbarkeit und der zulässigen und über die Fläche konstanten Schleierschwärzung genügen. Von diesen 5 Emulsionstypen gibt V. OBERGUGGENBERGER nur für die Agfa-Astroplatte und für die Agfa-Isopanplatte quantitative Ergebnisse an, die sich auf die oben genannte Abhängigkeit beziehen.

Für hohe Feuchtigkeiten ist eine hohe Schleierschwärzung vorhanden. Dies läßt sich eindeutig aus den vorliegenden experimentellen Ergebnissen von V. OBERGUGGENBERGER (Abb. 2) entnehmen. Ein Minimum der Funktion ist unseres Erachtens bei der Isopanplatte nicht annehmbar; bei der Astroplatte ist dies problematisch [siehe Abb. 2: Möglichkeit (a) und (b)].

Bei der Astroplatte (Abb. 3) ist eine funktionale Abhängigkeit zwischen (echter) Empfindlichkeitserhöhung und Feuchtigkeit für $\gamma = 1,0$ und $\gamma = \infty$ nicht vorhanden². Für den — unseres Erachtens unwahrscheinlichen — Fall $\gamma = 0,5$ kann man annehmen, daß die

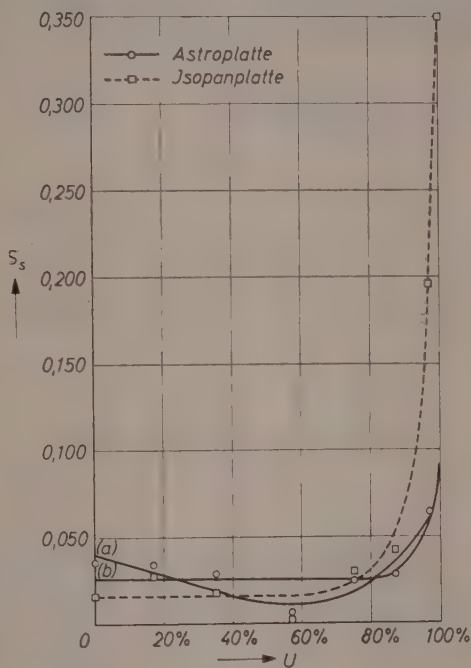


Abb. 2

Komponente der Empfindlichkeitsänderung durch Quecksilberdampf konstant bleibt, jedoch die Komponente der Änderung durch die Feuchtigkeit selbst variiert. Ob es sich bei letztem vielleicht doch nur um eine Streuung der Meßwerte handelt, ist allerdings nicht eindeutig feststellbar [siehe Abb. 3: Kurven (a) und (b)], wenn auch unwahrscheinlich. Handelt es sich wirklich um einen funktionalen Zusammen-

² Man vgl. hierzu die Größen der relativen Fehler bei P. SCHWANKL, Z. physik. Chem. 8 (1956) 240. Relative Fehler von 6, 7 und 16% wären demnach hier ohne weiteres vertretbar. Eine breite Vergleichsbasis fehlt hier allerdings, da in experimentellen Arbeiten über Empfindlichkeitserhöhung von Emulsionen leider sehr selten die Genauigkeiten der Meßergebnisse angegeben werden.

hang (Abb. 3: Fall (a)), so wäre dies für den Anstieg bei niedriger Feuchtigkeit nach H. LÜPPO-CRAMER³ sowie nach NINCK und GUILLEMINOT⁴, für die Abnahme der Empfindlichkeitserhöhung bei hoher Feuchtigkeit nach N. W. H. ADDINK⁵ sowie nach SHEPPARD, WIGHTMAN u. a.⁶ verständlich. Ein Minimum einer etwaigen Funktion (bei 57 %) kann hier jedenfalls nicht aufrechterhalten werden.

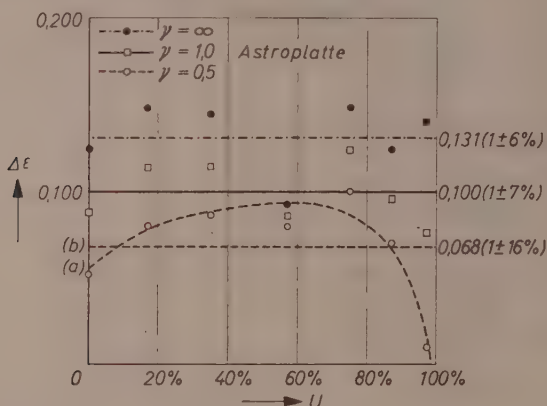


Abb. 3

Die Existenz eines Minimums bei der Isopanplatte (Abb. 4) scheint zwar aus der Anordnung der Meßpunkte evident zu sein, doch läßt dies folgende Überlegung problematisch erscheinen: Nimmt man an, daß die Funktion $u = f(\Delta \varepsilon)$ bis etwa $u = 60\%$ konstant ist, so würde sich für $\gamma = 0,5$ $\Delta \varepsilon = 0,121 (1 \pm 4\%)$ ergeben⁷. Die Streuung der Meßwerte wäre normal⁸. Ähnliches gilt für $\gamma = 1,0$ und für $\gamma = \infty$; hier

³ Entfernung des überschüssigen Bromsalzes, *Ergebn. angew. physik. Chem.* Bd. V, Leipzig 1938, S. 87 und 164.

⁴ *Rev. franç. Photogr. Cinematogr.* 8 (1927) 190.

⁵ Quellung der Gelatine, *Chem. Zbl.* 1951 I 550.

⁶ Zitiert in *Ergebn. angew. physik. Chem.* Bd. V, Leipzig 1938, S. 98. — Wahrscheinlich ist der Sachverhalt folgender: Zunächst erhöht sich nach LÜPPO-CRAMER die Empfindlichkeit, bis das überschüssige Bromsalz entfernt ist. Dann erst erniedrigt sie sich nach N. W. H. ADDINK bis unter den Anfangswert.

⁷ Man stoße sich nicht an der rein empirischen Auswertung der Meßpunkte. Es ist noch keine sichere apriorische Funktion gefunden worden, die eine Ausgleichsrechnung gestattet. Siehe auch P. SCHWANKL, a. a. O., Anm. 2.

⁸ Allerdings kann die hier durchgeführte Fehlerrechnung nicht restlos zutreffen, da V. OBERGUGGENBERGER die einzelnen Δm -Werte aus je drei Meßwer-

ergibt sich $\Delta \varepsilon = 0,137 (1 \pm 7\%)$ bzw. $\Delta \varepsilon = 0,153 (1 \pm 10\%)$. Es ist also durchaus möglich — unseres Erachtens sogar wahrscheinlich —, auch bei der Isopanplatte ohne Minimum auszukommen. Das *Maximum* bei etwa 90% Feuchtigkeit und der sich anschließende *starke Rückgang* der Empfindlichkeitserhöhung bis zur Desensibilisierung sind auffallend⁹. Es gibt zwei Möglichkeiten der Interpretation dieses experimentellen Sachverhaltes:

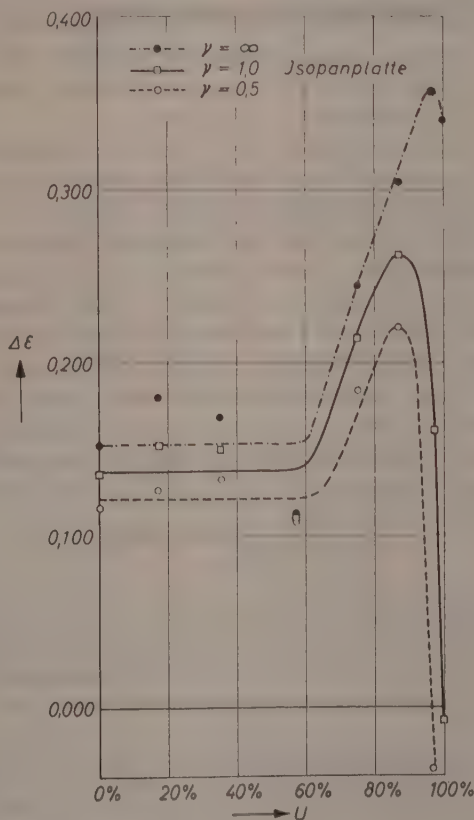


Abb. 4

ten erhielt, aber keine Genauigkeit von Δm angibt. Gleiches gilt für die in Abb. 3 angegebenen relativen Fehler.

⁹ Boides wird von V. OBERGUGGENBERGER, a. a. O., nicht erwähnt.

1. Der *konstante* Anteil der Erhöhung durch Quecksilberdampf ist dem Anteil der Änderung durch Feuchtigkeit *überlagert*¹⁰.
2. Eine Empfindlichkeitsänderung durch Feuchtigkeit ist analog zu den Fällen $\gamma = 1,0$ und $\gamma = \infty$ der Astroplatte *nicht* vorhanden. Es handelt sich um eine funktionale Abhängigkeit der Empfindlichkeitserhöhung durch Quecksilberdampf von der Feuchtigkeit¹¹.

Eine Entscheidung ist auf Grund der Meßwerte V. OBERGUGGENBERGERS *nicht* möglich, zumal der quantitativ genaue Sachverhalt — besonders der Zusammenhang zwischen Feuchtigkeit der Emulsion und relativer Luftfeuchtigkeit¹² — durch Mittelung über mehrere Behandlungszeiten verwischt ist. —

*Die experimentellen Ergebnisse von V. OBERGUGGENBERGER reichen somit nicht aus, um die These der Abhängigkeit zwischen Quecksilberdampfwirkung und Feuchtigkeit der Emulsion zu stützen*¹³. —

Es ist also bei der praktischen Anwendung der Quecksilberdampf-methode nur notwendig, die Feuchtigkeit konstant auf einem Wert zu halten, der geringe Verschleierung bedingt. Diese Tatsache ist vor OBERGUGGENBERGER von S. E. SHEPPARD, W. VANSELOW und R. F. QUIRK¹⁴ erwähnt worden. Letztere Autoren beziehen sich auf VASSY und ROUDIER¹⁵. Eine diesbezügliche Arbeit dieser Autoren ist jedoch bereits 1943¹⁶, also ein Jahr *vor* der Arbeit A. COUDERS¹⁷ erschienen. U. W. die früheste Mitteilung über die Abhängigkeit der Meßergebnisse von der Feuchtigkeit bei der Quecksilberdampfmethode stammt von ENGLIS aus dem Jahre 1939¹⁸. —

München, Lothstraße 17

¹⁰ Interpretation siehe Anm. 6.

¹¹ Es sind also folgende Empfindlichkeitsänderungen möglich: a) verursacht durch Feuchtigkeitsänderung, b) verursacht durch Hg-Dampf (konstanter Anteil der Änderung), unabhängig von der Feuchtigkeit, c) verursacht durch Hg-Dampf, dessen Wirkung selbst wieder durch die Feuchtigkeit beeinflusst ist, d) die Kombination a) und b).

¹² Darauf weist V. OBERGUGGENBERGER, a. a. O., S. 51, selbst hin.

¹³ Dagegen vgl. V. OBERGUGGENBERGER, a. a. O., S. 45 und 59.

¹⁴ Sci. Ind. fotogr. (2) 17 (1946) 73. Außerdem: T. H. JAMES, W. VANSELOW und R. F. QUIRK, Sci. Ind. fotogr. (2) 19 (1948) 300; C. B. NEBLETTE, Photography, its Materials and Processes, London 1952, 5. Aufl.

¹⁵ Sci. Ind. fotogr. (2) 14 (1943) 253.

¹⁶ Vgl. dagegen V. OBERGUGGENBERGER, a. a. O., S. 48.

¹⁷ Ciel et Terre 60 (1944) 50, zitiert von V. OBERGUGGENBERGER, a. a. O.

¹⁸ Amer. Photogr. 33 (1939) 2, 90, zitiert in Filmtechnik 17 (1941) 65.

Kurze Mitteilung

Die kritischen Daten des Fluorwasserstoffs

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 26. 6. 56)

In einem Hochdruckkalorimeter wurden Kompressibilität und spezifische Wärme, c_p , von Fluorwasserstoff bis 300 °C und 300 kg/cm² gemessen¹. Die Zunahme des Druckes, p , und die aufgewandte Heizleistung bei konstantem Inhalt des rd. 500 cm³ fassenden Gefäßes wurden bestimmt. Die Isochoren, $p = f(T)$, folgen zunächst der Dampfdruckkurve und verlassen diese an einem Knickpunkt, sobald die Füllung nur noch eine Phase enthält. Die Isochoren, $c_p = f(T)$, zeigen dort einen Sprung. Diese ausgezeichneten Temperaturen ergeben mit den durch Einwägen ermittelten Füllungsgraden die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsdichten von Dampf und Flüssigkeit.

Der Fluorwasserstoff² wurde in Silbergefäßen destilliert und seine spezifische Leitfähigkeit im Teflongefäß zu $7,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 0 °C bestimmt. Danach liegt der Wassergehalt unter 0,05 Molprozent. Die Kalorimetertemperatur wurde durch ein geeichtes *Pt*-Widerstandsthermometer, der Druck durch ein Bourdon-Manometer (Kl. 0,6; *PTB*-Eichung) gemessen.

Abb. 1 zeigt die Resultate. Die geringe Neigung der Druck-Isochoren gegen die Dampfdruckkurve bei kleineren Dichten und der wegen der c_p -Messungen notwendige Temperaturanstieg von 0,5 °/min bedingen die Unschärfe in der Bestimmung der Knick- bzw. Sprungpunkte, die in der Zeichnung zum Ausdruck kommt. Unterhalb

¹ Über diese Messungen wird demnächst ausführlich berichtet.

² Für das bereits hochgereinigte Produkt danken wir den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

100 °C wurden die Dampfdichte-Werte von JARRY und DAVIS³ eingesetzt.

Aus der Beobachtung des *HF*-Meniskus in einem beidseitig verschlossenen, 5 mm weiten „Hostafion“-Rohr⁴ bei verschiedenen Füllungsgraden ergab sich nach mehreren vergeblichen Versuchen eine kritische Temperatur von etwa 188 °C. Hierbei war das Rohr in einem heizbaren Metallblock mit Glasfenstern eingebettet.

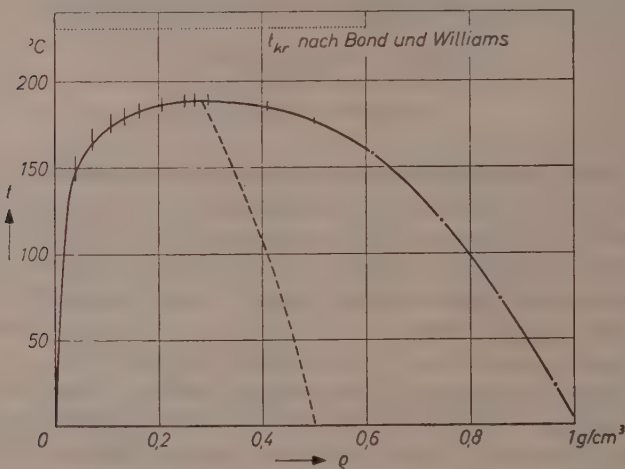


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Dichte von Fluorwasserstoff beim Gleichgewicht von Dampf und Flüssigkeit. — · — = Gleichgewichtskurve mit Meßwerten. — — — — — = Gemittelte Dichte $\rho_m = \frac{1}{2} (\rho_{\text{dampf}} + \rho_{\text{flüssig}})$.

Damit ergeben sich folgende kritische Daten des Fluorwasserstoffs: $t_{kr} = 188 \pm 3^\circ\text{C}$; $p_{kr} = 66,2 \pm 3,5 \text{ kg/cm}^2$; $\rho_{kr} = 0,29 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$.

Bisher wurde nur die kritische Temperatur durch BOND und WILLIAMS⁵ bestimmt. Dazu wurde ein „etwa zur Hälfte“ mit *HF* gefülltes Monel-Röhrchen bei 300 °C auf Schneiden nach Art eines Waagebalkens schräg liegend ausbalanciert. Bei langsamem Abkühlen kippte das Röhrchen bei 230,2 °C ab. Über einen Einfluß des Füllungsgrades

³ R. L. JARRY und W. DAVIS, J. physic. Chem. **57** (1953) 600.

⁴ Die Hostafion-Rohre verdanken wir der Freundlichkeit der Farbwerke Hoechst.

⁵ P. A. BOND und D. A. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **53** (1951) 34.

auf diesen Wert der Kipptemperatur, der als kritische Temperatur angesehen wurde, wird nicht berichtet. Der Wert ist mit unseren Ergebnissen nicht vereinbar.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für ein Stipendium. Herrn Prof. Dr. W. JOST und Herrn Prof. Dr. E. WICKE danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

E. U. FRANCK und W. SPALTHOFF

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität

Kurze Mitteilung

Zum Mechanismus der Chromabscheidung durch elektrolytische Reduktion von Chromsäure

(Eingegangen am 4. 7. 56)

Mit 2 Abbildungen im Text

Zusammenfassung

Es werden einige Versuche und Überlegungen angeführt, die darauf schließen lassen, daß die Chromabscheidung durch Reduktion einer geschlossenen, oxydischen Deckschicht ohne vorausgehende Porenbildung erfolgt.

Die elektrolytische Abscheidung technisch brauchbarer Chromüberzüge hat sich vorläufig nur aus Chromsäure-Lösungen, also durch Reduktion aus der höchsten Wertigkeitsstufe erreichen lassen. Dieses sehr merkwürdige Phänomen konnte bisher noch nicht befriedigend gedeutet werden.

Aus zahlreichen Untersuchungen¹ ging hervor, daß bei der Reduktion von Chromsäure auf dem Elektrodenmetall oxydische Deckschichten entstehen, die den Stromdurchgang in gewissen Potentialbereichen nahezu völlig hemmen. Diese Hemmung der Elektrodenreaktionen kann durch Zusatz bestimmter Anionen, vor allem von SO_4^{--} , Cl^- , SiF_6^{--} , F^- u. a. wesentlich verringert werden.

Das wurde bisher auf chemische Auflösung der Deckschicht und Porenentstehung zurückgeführt. Eine Reihe von in diesem Zusammenhang entwickelten Vorstellungen ist kürzlich von REINKOWSKI und KNORR kritisiert worden².

Wir sind auf Grund eigener Untersuchungen zu dem Schluß gekommen, daß die bisherigen Vorstellungen über den Mechanismus

¹ E. MÜLLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **32** (1926) 399. Arch. Metallkunde **2** (1948) 110; E. LIEBREICH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **27** (1921) 94. R. WEINER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936) 377.

² D. REINKOWSKI und C. A. KNORR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58** (1954) 709.

dieses Vorganges revidiert werden müssen. Die Postulierung eines Reaktionsmechanismus, bei dem die Porenentstehung eine entscheidende Rolle spielt, ist unseres Erachtens vorwiegend historisch in der Vorstellung begründet, daß die Deckschichten sich wie Isolatoren verhalten müßten. Nun wissen wir heute seit einer Reihe von Jahren, daß die Oxyde der Übergangsmetalle, bei denen ein Wertigkeitswechsel des Metall-Ions im Oxyd leicht möglich ist, normalerweise Halbleiter sind³.

Dies trifft sicher für oxydische Deckschichten des Chroms mit gemischter Wertigkeit des Metalles zu. Damit fällt das wesentlichste Argument für die Annahme von Poren fort. Auch an einer geschlossenen Deckschicht kann bei hinreichender elektronischer Leitfähigkeit eine kathodische Reduktion stattfinden.

Im folgenden sollen einige experimentelle Resultate und Überlegungen angeführt werden, die diese Vorstellung stützen. Weitere Einzelheiten der experimentellen Untersuchung werden an anderem Orte veröffentlicht werden⁴.

Versuchsergebnisse

Wir haben an Gold- und Graphit-Elektroden quasi-stationäre Strom-Spannungs-Kurven mit einem elektronischen Potentiostaten⁵ aufgenommen. Quasi-stationär bedeutet dabei, daß die Strom-Spannungs-Kurven so langsam durchlaufen werden, daß sich in der Lösung eine stationäre Konzentrationsverteilung einstellen konnte. Daneben erfolgten noch sehr langsame Stromänderungen, die auf Veränderungen der Deckschichten zurückzuführen sind und Anlaß zu ausgeprägten Hysteresis-Erscheinungen gaben. Der verwendete Potentiostat ermöglichte die Messung in Potentialbereichen, in denen die normale Elektrolysen-Anordnung versagt, weil dort sprunghafte Änderungen des Potentials eintreten⁶. Die Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf den Bereich der Reduktion zu Cr^{3+} -Ionen als löslichem Endprodukt.

³ C. WAGNER, Z. physik. Chem. **22** (1933) 181; W. SCHOTTKY, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45** (1939) 33; K. HAUFFE, Ergebn. exakt. Naturwiss. **25** (1951) 193.

⁴ Erscheint in Z. Elektrochem.

⁵ J. SCHOEN und K. E. STAUBACH, Regelungstechnik **2** (1954) 157; W. VIELSTICH und H. GERISCHER, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 10.

⁶ U. F. FRANCK, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 183.

Während der Reduktionsstrom an Graphit-Elektroden in reiner 1m Chromsäure-Lösung bei kathodischer Polarisation sofort einsetzt, fließt unter den gleichen Bedingungen an Gold-Elektroden, wie ganz allgemein an Metall-Elektroden, praktisch kein stationärer Strom. Man mißt jedoch beim Einschalten eines kathodischen Polarisations-

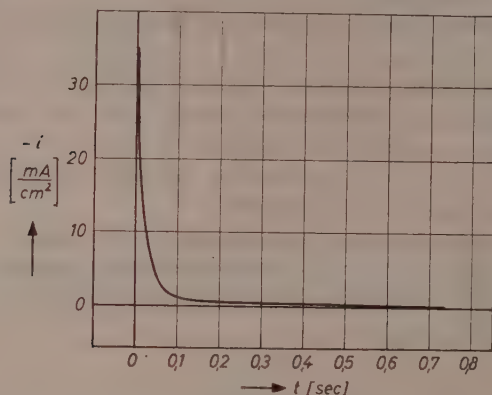


Abb. 1. Potentiostatischer Einschaltvorgang an Au-Elektrode in 1m Chromsäure bei $E = +900$ mV.

potentials rasch abklingende Ströme, die offenbar zur Deckschicht-Bildung verbraucht werden. Abb. 1 gibt ein Beispiel für einen solchen Einschaltvorgang.

Die Messung der insgesamt geflossenen Strommenge gestattet eine Abschätzung der Deckschicht-Dicke. Es ergab sich, daß die Schichten im untersuchten Potentialbereich etwa 1 bis 3 Moleküllagen dick sind und die Dicke mit negativerem Potential wächst.

Bei Zusatz von Sulfat- oder Chlorid-Ionen fanden wir die in Abb. 2 wiedergegebenen Strom-Spannungs-Kurven.

Die Höhe der Strommaxima ist proportional der Anionen-Konzentration, wie auch KNORR und Mitarbeiter gefunden haben⁷. Der anfängliche Anstieg der Kurven erfolgt exponentiell, wie eine erste Analyse ergab. Die Ströme wachsen bei gleichem Potential mit der Anionenkonzentration.

⁷ M. BREITER, H. FEIGL und C. A. KNORR, Vorträge auf Tagung der Deutschen Bunsengesellschaft, Freiburg 1956; M. FREY und C. A. KNORR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

Diskussion

Wie wir gesehen haben, wächst die Geschwindigkeit der Deckschichtbildung mit abnehmendem Potential. Die Bildung einer monomolekularen Deckschicht erfolgt sehr schnell, wie der erste, steile Abfall des Oszillogramms in Abb. 2. zeigt und die Bestimmung der Strom-

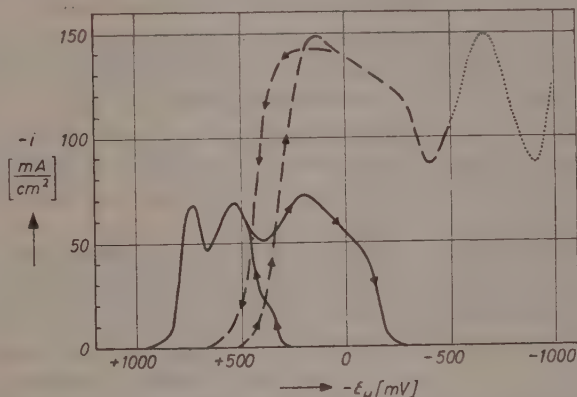


Abb. 2. Potentiostatisch aufgenommene Strom-Spannungs-Kurven an Au-Elektroden mit Hysterese-Erscheinungen; ausgezogene Kurve: Im Chromsäure + 0,3 Mol-% HCl ; gestrichelte Kurve: Im Chromsäure + 1 Mol-% H_2SO_4 .

mengen bestätigte. Der nachfolgende, langsamere Stromabfall ist auf ein weiteres Dickenwachstum zurückzuführen.

Bei Gegenwart von Sulfat und Chlorid werden von einem bestimmten Potential ab trotz Ausbildung der Deckschicht weitere Reduktionsprozesse möglich. Der exponentielle Einsatz der Strom-Spannungs-Kurven und die Abhängigkeit von der Anionenkonzentration deutet darauf hin, daß es sich um reine Entladungsreaktionen mit gehemmtem Elektronenübergang handelt, an denen die Anionen direkt als Reaktionspartner beteiligt sind. Wir glauben, daß man das Auftreten verschiedener Maxima und Minima in den Stromspannungskurven auf Umwandlungen der Deckschicht zurückführen muß, die bei bestimmten Potentialen eintreten. Die Existenz unterschiedlicher Deckschichten in verschiedenen Potentialbereichen konnte durch Elektronenbeugungsaufnahmen nachgewiesen werden⁴. Eine Deutung der komplizierten Strom-Spannungs-Kurven mit der Annahme, daß die Reduktion zu Cr^{3+} -Ionen nur in Poren stattfinden könne, ist unseres

Erachtens nicht möglich. Nur wenn die elektrochemische Reduktion auf der gesamten Deckschicht stattfindet und von deren Eigenschaften gesteuert wird, ist das beobachtete Verhalten verständlich. Die verschiedenen Bereiche wären demnach als Stromspannungskurven an verschiedenen Deckschichten zu verstehen, die sehr schnell durch elektrochemische Reduktion der Chromsäure entstehen und durch Chemisorption auf dem Elektrodenmetall stabilisiert werden. Diese Deckschichten sind Elektronenleiter und unmittelbar an den elektrochemischen Folgereaktionen beteiligt, so daß die Deckschichtsubstanz als ein Zwischenprodukt für die weitere Reduktion anzusehen ist. Das bedeutet, daß auch die Auflösung der Schicht als elektrochemischer Reduktionsvorgang unter Beteiligung der betreffenden Anionen abläuft, woraus sich die Abhängigkeit des Stromes von den Eigenschaften der Deckschicht unmittelbar ergibt.

Diese Vorstellung läßt sich ohne Schwierigkeit auf den Bereich der Chromabscheidung übertragen. Die Existenz einer geschlossenen Deckschicht auch in diesem Potentialbereich wird gestützt durch den Befund von KASPER⁸, daß dem Elektrolyten zugesetzte Metallionen, die sich normalerweise viel leichter abscheiden lassen als Chrom (z. B. Cu^{++} , Ni^{++} und Fe^{+++}), bei der Chromabscheidung aus Chromsäure nicht mitabgeschieden werden. Nur wenn man annimmt, daß die Chromabscheidung im letzten Reaktionsschritt ebenfalls durch Reduktion einer geschlossenen Deckschicht erfolgt, wird dieses Verhalten verständlich. Die Wirkung der Fremd-Anionen auf die Chrom-Abscheidung wäre dann so zu verstehen, daß dadurch ein zu weit gehendes Dickenwachstum der Deckschicht verhindert wird. Dickere Deckschichten lassen sich offenbar nicht mehr zu technisch brauchbaren Chrom-Überzügen reduzieren.

Unsere Vorstellungen berühren sich eng mit den Anschauungen von KNORR und seinen Mitarbeitern^{2, 7}, obwohl dort noch an einem Poren-Mechanismus festgehalten wird. Das hier vorgeschlagene Bild gibt eine relativ einfache und geschlossene Vorstellung vom Ablauf der Reduktionsprozesse, wenn auch die Aufklärung von Einzelheiten noch eingehender Untersuchung bedarf.

HEINZ GERISCHER und MARIO KÄPPEL

Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart

⁸ C. KASPER, J. Res. nat. Bur. Standards 14 (1935) 693.

Buchbesprechungen

Advances in Catalysis and Related Subjects. Herausgegeben von W. G. FRANKENBURG, V. I. KOMAREWSKY und E. K. RIDEAL, Band VII. Academic Press Inc., New York 1955. 363 Seiten mit 127 Abbildungen. Preis 9.— \$.

Inhalt: M. BAKER und G. JENKINS: Der elektronische Faktor bei der heterogenen Katalyse. G. PARRAVANO und M. BOUDART: Chemisorption und Katalyse an oxydischen Halbleitern. E. CREMER: Der Kompensationseffekt bei der heterogenen Katalyse. R. GOMER: Feldemissionsmikroskopie und einige ihrer Anwendungen auf Katalyse und Chemisorption. J. BECKER: Adsorption an Metalloberflächen und ihre Bedeutung für die Katalyse. K. HAUFFE: Anwendung der Halbleitertheorie auf Probleme der heterogenen Katalyse. S. ROY MORRISON: Sperrschichteffekte bei der Adsorption am Beispiel des Zinkoxyds. R. SUHRMANN: Elektronische Wechselwirkung zwischen metallischen Katalysatoren und chemisorbierten Molekeln.

Wie schon die vorstehende Übersetzung des Inhaltsverzeichnisses zeigt, spiegelt dieser Band den gegenwärtigen Stand der gärenden Problemlage der heterogenen Katalyse deutlich wieder. Nicht weniger als vier Artikel, einer aus England, einer aus Amerika und zwei aus Deutschland, behandeln die Elektronenübergangseffekte an Oberflächen von Katalysatoren. Seit die Bedeutung des elektronischen Faktors an der Legierungskatalyse erstmals nachgewiesen werden konnte, hat sich auf diesem Gebiet eine weitgehende Klärung vollzogen. Nichtsdestoweniger gewinnt man aus dem vorliegenden Band doch den Eindruck, daß immer noch einer Vielfalt von nicht immer reproduzierbaren Experimenten auch eine Vielfalt von nicht immer genügend gestützten theoretischen Gesichtspunkten gegenübersteht. Diese Gefahr besteht in der Erforschung der heterogenen Katalyse von jeher. Im gegenwärtigen Augenblick bleibt weiterhin die Beibringung klarer und einfach verständlicher experimenteller Sachverhalte wichtigstes Bedürfnis.

Ein anderes, ebenso brennendes Problem ist das des Kompensationseffektes (Theta-Regel), dem ein vorsichtig kritischer Aufsatz gewidmet ist. Es kommt hier nur vielleicht nicht genügend zum Ausdruck, daß auch die Deutung des Effektes durch Entropieeinflüsse quantitativ nicht hinreicht. Zwei nicht in allen Punkten übereinstimmende Artikel über Feldelektronenmikroskopie zeigen, was mit diesem so unmittelbaren neuen Werkzeug erreicht worden ist, aber auch, welche Problematik es aufwirft.

Dieser neue Band ist für alle katalytisch arbeitenden Laboratorien besonders interessant, ja aufregend, jedenfalls unentbehrlich.

G.-M. Schwab, München.

The Mechanical Properties of Textile Fibres. Von R. MEREDITH. (Die mechanischen Eigenschaften von Textilfasern), aus der Reihe: „Deformation and Flow“ Monographs on the Rheology of Natural and Synthetic Substances. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1956. 333 Seiten. Preis DM 39.80

Im Gegensatz zu den einschlägigen Abhandlungen über dieses Gebiet hat es der Verfasser unternommen, nicht nur die bloßen mechanischen Eigenschaften der Textilfasern beschreibend aneinanderzureihen, sondern er hat die darzustellenden Phänomene in einen größeren Rahmen hineingestellt, indem er die mechanischen Eigenschaften mit der Struktur der Fasern in Zusammenhang gebracht hat.

Eine solche Art der Stoffdarstellung gestaltet die Lektüre des Buchs besonders anregend und ist vor allen Dingen im Hinblick auf die Herstellung der künstlichen und synthetischen Fasern zu begrüßen, weil der Fasererzeuger aus solchen Zusammenhängen wertvolle Hinweise für die Beeinflussung der Fasereigenschaften der Chemiefasern zu entnehmen vermag.

Der Verfasser hat es — von namhaften Fachleuten der Textilabteilung der Universität Leeds (L. PETERS und H. J. WOODS) unterstützt — in ausgezeichneter Weise verstanden, die teilweise nicht einfache Materie klar und übersichtlich darzustellen, wobei die neuesten Ergebnisse der einschlägigen Forschung berücksichtigt worden sind.

Einteilungsmäßig werden zuerst die Cellulosefasern, dann die Proteinfasern und schließlich die synthetischen Fasern behandelt. Nach einem einleitenden Kapitel werden jeweils strukturelle Fragen der einzelnen Faserklassen bzw. Fasertypen behandelt. Daran anschließend folgen eingehende Kapitel über Fragen der elastischen und bleibenden Dehnung, über Kraft-Dehnungsbeziehungen und andere mechanische Fasereigenschaften.

Bei der Besprechung der Wollfaser werden auch Probleme der Auswirkung einer chemischen Behandlung der Wollfasern auf die mechanischen Eigenschaften diskutiert und auch die wichtige Frage der Querbindungen im Keratingerüst behandelt. Das Kapitel „Synthetische Fasern“ enthält wichtige Einzelheiten über die Auswirkung der Kaltver Streckung auf die mechanischen Fasereigenschaften.

Ein abschließendes Kapitel befaßt sich mit der Erholung der Fasern nach Deformationsbeanspruchungen sowie mit der Messung dieser Eigenschaft und schließlich mit dem Widerstand der Fasern gegen das Knittern.

Alles in allem hat es der Autor verstanden, das an und für sich trockene Gebiet der mechanischen Fasereigenschaften durch das Aufzeigen von Zusammenhängen zwischen diesen Eigenschaften und den strukturellen Gegebenheiten und Veränderungen der Fasern besonders interessant und ansprechend zu gestalten.

Das Buch ist für den Textiltechnologen und für den Textilchemiker in Industrie und Forschung gleichermaßen wertvoll.

H. Rath, Tübingen

Untersuchungen an einem für Kalium-Ionen selektiven Kationenaustauscher

Von

D. WOERMANN, K. F. BONHOEFFER und F. HELFFERICH

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 2. 56)

An einem Kationenaustauscher, der als charakteristisches Bauelement ein Fällungsreagens für Kalium enthält und dessen Herstellung A. SKOGSEID beschreibt, wird eine Untersuchung der Ursache seiner Selektivität für Kalium- gegenüber Natrium-Ionen durchgeführt. Der Einfluß dieser Selektivität auf die Beweglichkeit der Kalium- und Natrium-Ionen in Austauschermembranen und auf das „bi-ionische Potential“ dieses Ionenpaares wird geprüft. Die Versuchsergebnisse lassen sich unter der Annahme einer ausgeprägten Wechselwirkung zwischen den Kalium-Ionen und den Festionengruppen deuten.

Außerdem werden Experimente zur Verwendung dieser Austauschermembranen bei Ionenaktivitätsbestimmungen in Elektrolytgemischen durchgeführt, die Kalium- und Natrium-Ionen enthalten. Die experimentellen Membranpotentiale stimmen befriedigend mit theoretischen Werten überein, die aus Selektivitäts- und Selbstdiffusionsmessungen berechnet wurden.

Bei der Synthetisierung von Austauschern, die eine ausgeprägte Selektivität für bestimmte Ionensorten besitzen sollen, geht man heute oft von der Annahme von A. SKOGSEID¹ aus, daß ein Einbau von Fällungsreagentien oder Komplexbildnern für diese Ionen in das organische Gerüst des Harzes die Selektivität für die betreffenden Ionen erhöht. Unter Berücksichtigung der Löslichkeitsunterschiede, die zwischen den in Wasser relativ leicht löslichen Lithium- und Natrium-Salzen des Dipikrylamins und seinen schwerlöslichen Kalium-, Rubidium- und Cäsium-Salzen bestehen und die von der analytischen Chemie zu Kalium-Natrium-Trennungen ausgenutzt werden², gelang es A. SKOGSEID, einen Austauscher herzustellen. Dieser enthält als

¹ A. SKOGSEID, Dissertation 1948, Oslo.

² W. D. TREADWELL und H. HEPENSTRICK, *Helv. chim. Acta* XXXII (1949) 1903.

charakteristisches Bauelement den Dipikrylaminat-Rest und zeigt eine ausgeprägte Selektivität für Kalium- gegenüber Natrium-Ionen. Diese Eigenschaft des „SKOGSEID-Austauschers“ — so soll dieses Harz im folgenden heißen — wird im Hinblick auf die bestehenden Vorstellungen über die Ursachen der Selektivität geprüft und ihr Einfluß auf andere physikalisch-chemische Eigenschaften des Austauschers untersucht.

Auf der Basis von Styrol-Derivaten gelingt es, den Dipikrylaminat-Rest im organischen Gerüst des Harzes zu verankern; den Gang der Synthese zeigt Abb. 1. Als Festion ist die NH -Gruppe in Verbindung mit einer der in ihrer unmittelbaren Nachbarschaft stehenden Nitrogruppen anzusehen³. Nur in alkalischer Lösung, in der sich die für den Austausch mitverantwortliche Nitrogruppe weitgehend in ihre tautomere Aci-Form umgelagert hat, kann das Harz mit Metall-Ionen beladen werden (vgl. Abb. 1). In neutraler Lösung unterliegt die Salzform der Hydrolyse. Entsprechend dem gelben Dipikrylamin und den roten Dipikrylaminaten ist der mit Wasserstoff-Ionen beladene Austauscher gelb; die verschiedenen Salzformen dagegen sind rot.

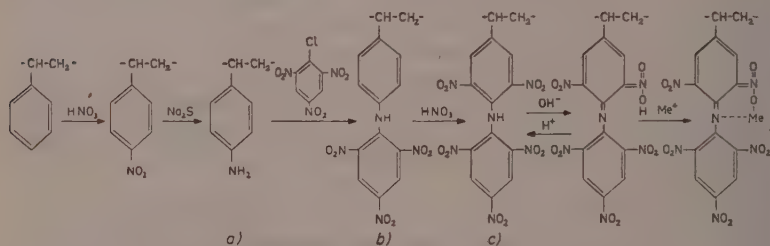


Abb. 1. Der chemische Aufbau des SKOGSEID-Austauschers

I. Die Selektivität des SKOGSEID-Austauschers für Kalium- gegenüber Natrium-Ionen

Betrachten wir ein System, das aus einem Kationenaustauscher im Gleichgewicht mit einer Lösung besteht, die die einwertigen Kationen A und B enthält, so ist im allgemeinen Fall das Konzentrationsverhältnis von A zu B in der Austauscherphase und in der Außenlösung verschieden. Das Harz nimmt aus einem Elektrolytgemisch

³ F. FEIGL, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. Academic Press Inc., Publishers New York M. Y. (1949).

die eine Ionensorte bevorzugt vor der anderen auf, es zeigt für sie Selektivität. Die thermodynamische Behandlung⁴ eines solchen Systems liefert die Beziehung:

$$RT \ln K_{cA}^B = II (\bar{V}_A^0 - \bar{V}_B^0) + RT \ln \frac{f_B}{f_A} - RT \ln \frac{\bar{F}_B}{\bar{F}_A}. \quad (1)$$

K_{cA}^B ist der Selektivitätskoeffizient für das Ion B gegenüber dem Ion A und durch Gl. (2) definiert:

$$K_{cA}^B = \frac{C_B c_A}{C_A c_B}. \quad (2)$$

II ist die osmotische Druckdifferenz zwischen Außenlösung und Austauschphase (Quellungsdruck). c_A , f_A und c_B , f_B bedeuten die Konzentrationen und die Aktivitätskoeffizienten der Ionen A und B in der Außenlösung. C_A , \bar{F}_A und C_B , \bar{F}_B sind die entsprechenden Größen innerhalb des Harzes. \bar{V}_A^0 und \bar{V}_B^0 sind die partiellen Molvolumina der Ionen A und B bei unendlicher Verdünnung, für die der gleiche Wert innerhalb und außerhalb des Austauschers angenommen wird.

Für verdünnte Außenlösungen vereinfacht sich Gl. (1) zu:

$$RT \ln K_{cA}^B = II (\bar{V}_A^0 - \bar{V}_B^0) - RT \ln \frac{\bar{F}_B}{\bar{F}_A}. \quad (3)$$

Nach G. E. BOYD⁴ bezeichnet man den ersten Term auf der rechten Seite in Gl. (3) mit „Freier osmotischer Energie“ und den zweiten Ausdruck mit „Freier Energie der interionischen Wechselwirkung“. Der letztere berücksichtigt die Wechselwirkungen:

- zwischen den in der organischen Gerüstsubstanz des Austauschers verankerten Festionen und den Gegenionen,
- zwischen den Gegenionen und der Gerüstsubstanz,
- zwischen den einzelnen Gegenionen;
- die weiteren Wechselwirkungen von vermutlich untergeordneter Bedeutung wie: VAN-DER-WAALS-Kräfte, Beiträge, die von einer Orientierung der Wasser-Dipole herrühren, usw.

In Gl. (3) hat die Freie osmotische Energie im Vergleich zur Freien Energie der interionischen Wechselwirkung im allgemeinen nur einen sehr geringen Einfluß auf den Selektivitätskoeffizienten. Deshalb sind theoretische Vorstellungen über die Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Austauschphase notwendig, um Voraussagen über die Größe

⁴ G. E. BOYD und B. A. SOLDANO, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 162.

des Selektivitätskoeffizienten unter bestimmten experimentellen Bedingungen machen zu können⁵.

Wählt man dagegen mit H. P. GREGOR⁶ die Gerüstsubstanz mit den Festionen, die *hydratisierten* Ionen A und B und das Wasser als Systembestandteile der Austauscherphase, so ergibt sich eine der Gl. (3) analoge Beziehung. In ihr ist in der Regel der Einfluß der Freien osmotischen Energie auf den Selektivitätskoeffizienten größer als der der Freien Energie der interionischen Wechselwirkung.

$$RT \ln K_c^B = \Pi (\tilde{V}_A^0 - \tilde{V}_B^0) - RT \ln \frac{\tilde{F}_B}{\tilde{F}_A}. \quad (4)$$

Zum Unterschied von Gl. (3) sind jetzt \tilde{V}_A^0 und \tilde{V}_B^0 die Volumina der hydratisierten Ionen A und B bei unendlicher Verdünnung. Die Aktivitätskoeffizienten \tilde{F} unterscheiden sich von den \bar{F} der Gl. (3); Beziehung (4) ist als Definitionsgleichung für \tilde{F} zu lesen.

Die Wahl numerischer Werte für die effektiven Ionenvolumina \tilde{V}^0 ist nur mit einer recht großen Unsicherheit möglich. Dennoch gibt Gl. (4) dann die Abhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten von einer Reihe von Parametern qualitativ richtig wieder, wenn wir keine großen Unterschiede in der interionischen Wechselwirkung für die Ionen A und B voraussetzen ($\tilde{F}_A/\tilde{F}_B \approx 1$):

1. Der Selektivitätskoeffizient eines Austauschers wächst mit zunehmender Differenz der Volumina der am Austauschgleichgewicht teilnehmenden hydratisierten Ionen. Dabei wird das Ion, das im hydratisierten Zustand das kleinere Volumen besitzt, bevorzugt aufgenommen, z. B. $K_c^{Na} < K_c^{Cs}$.
2. Mit zunehmender Beladung des Austauschers mit dem selektiven Ion wird der Selektivitätskoeffizient für das selektive Ion kleiner.
3. Für einen gegebenen Beladungszustand des Austauschers wächst der Selektivitätskoeffizient für das bevorzugt aufgenommene Ion mit steigendem Vernetzungsgrad.

D. REICHENBERG⁷ hat eine Methode ausgearbeitet, wie man aus Bestimmungen der Quellungsvolumina des Austauschers zu Werten für den Ausdruck $(\tilde{V}_A^0 - \tilde{V}_B^0)$ kommen kann.

⁵ B. A. SOLDANO und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 1331.

⁶ H. P. GREGOR, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 642.

⁷ D. REICHENBERG, Research **6** (1953) 9.

Infolge des Quellungsdruckes besteht eine Differenz zwischen den partiellen Molvolumina der Ionen in der Austauscherphase und in der Außenlösung. Das gleiche gilt auch für die Volumina der hydratisierten Ionen. Deshalb sind in Gl. (3) bzw. Gl. (4) streng genommen die Aktivitätskoeffizienten der Ionen im Austauscher noch druckabhängig.

Bezieht man in Gl. (3) bzw. (4) den Druckterm mit in die Aktivitätskoeffizienten ein, so ergibt sich daraus Gl. (5).

$$K_{cA}^B = \frac{C_B c_a}{C_A c_B} = \frac{F_A}{F_B}. \quad (5)$$

Bei dieser Definition des Selektivitätskoeffizienten kommt eine Selektivität des Austauschers — z. B. für das Ion B , d. h. $K_{cA}^B > 1$ —, darin zum Ausdruck, daß $F_A/F_B > 1$ wird.

Zur Bestimmung des Selektivitätskoeffizienten des SKOGSEID-Austauschers für Kalium- gegenüber Natrium-Ionen in Abhängigkeit von der Außenkonzentration und vom Beladungszustand des Harzes mit Kalium-Ionen werden für vier verschiedene Außenkonzentrationen Austauschisothermen aufgenommen, d. h. im Gleichgewichtszustand wird die Verteilung der Natrium- und Kalium-Ionen zwischen Austauscherphase und Außenlösung ermittelt. Die zu den Gleichgewichtsmessungen benutzten Lösungen enthalten die Kalium- und Natrium-Ionen in konstanter Gesamtkonzentration: $10^{-3}n$, $10^{-2}n$, $10^{-1}n$, $1n$, aber in wechselnden Konzentrationsverhältnissen.

In Abb. 2 ist der Molenbruch des Kalium-Ions in der Außenlösung gegen den Molenbruch des Kalium-Ions im Austauscher für die verschiedenen Außenkonzentrationen aufgetragen. In allen untersuchten Fällen ist der Molenbruch des Kaliums im Austauscher größer als in der Außenlösung, d. h., das Harz bevorzugt Kalium- gegenüber Natrium-Ionen. Bei Außenkonzentrationen ($10^{-3}n$, $10^{-2}n$, $10^{-1}n$), die gegenüber der Festionenkonzentration ($0,6n$) klein sind, ist der Selektivitätskoeffizient, der sich aus Abb. 2 mit Hilfe der Gl. (2) (Definitionsgleichung des Selektivitätskoeffizienten) berechnen läßt, konzentrationsunabhängig, während er bei Außenkonzentrationen ($1n$), die mit der Festionenkonzentration vergleichbar werden, abnimmt (vgl. Abb. 3). Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen. Da die Verteilung der beweglichen Ionen auf Austauscherphase und Außenlösung dem DONNAN-Gleichgewicht und der Elektroneutralitätsbedingung unterliegt, kann der Selektivitätskoeffizient auch nur dann von der Außenkonzentration unabhängig sein, wenn die Konzentration der Coionen

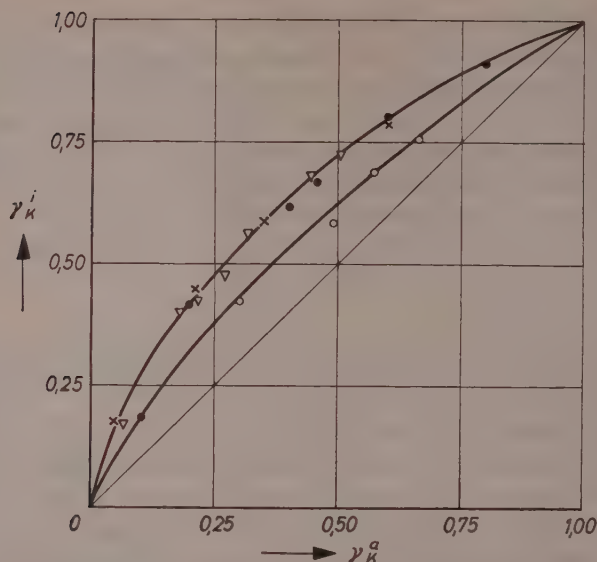


Abb. 2. Der Molenbruch des Kalium-Ions in der Austauschphase (γ_K^i) als Funktion des Molenbruchs des Kalium-Ions in der Außenlösung (γ_K^a) für vier verschiedene Außenkonzentrationen. Summe Kalium-, Natrium-Chlorid: $10^{-3} n$ (x); $10^{-2} n$ (●) $10^{-1} n$ (Δ); $1 n$ (○)

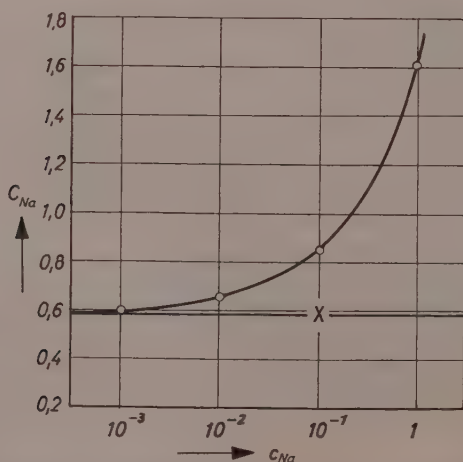


Abb. 3. Die Natrium-Ionen-Konzentration in der Austauschphase (C_{Na}) [mÄq/g imbib. Wasser] als Funktion der Natrium-Ionen-Konzentration in der Außenlösung (c_{Na}) [mÄq/ml]; X = Festionenkonzentration

(Konzentration der beweglichen Anionen im Austauscher) vernachlässigbar klein ist. Mit der Erhöhung der Coionenkonzentration wächst aus Elektroneutralitätsgründen die Konzentration der Natrium- und Kalium-Gegenionen, die aber nun entsprechend ihrer Häufigkeit in der Außenlösung in die Austauscherphase eintreten. Das Harz verliert damit seine Selektivität.

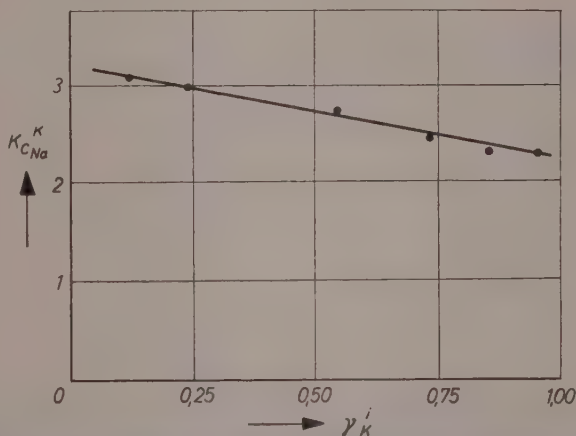


Abb. 4. Der Selektivitätskoeffizient für Kalium gegenüber Natrium-Ionen (K_{cNa}^K) als Funktion des Molenbruchs des Kalium-Ions in der Austauscherphase (γ_K^i). Außenlösung $10^{-2} n$

Vergleicht man den Zahlenwert dieses Selektivitätskoeffizienten (Abb. 4) mit Werten, die für das Ionenpaar Kalium-Natrium an verschieden stark mit Divinylbenzol vernetzten Polystyrolsulfoharz-Austauschern erhalten werden, so ist aus Abb. 5 ersichtlich, daß der Kalium-Selektivitätskoeffizient des SKOGSEID-Austauschers um 15% größer ist, als der höchste für dieses Ionenpaar bekannte Wert⁸.

Für die Ursachen einer stärkeren Aufnahme von Kalium- gegenüber Natrium-Ionen durch den Austauscher kommen nach den obigen Überlegungen zwei Gründe in Frage: Einmal die Erhöhung der Freien osmotischen Energie, zum anderen eine Vergrößerung der Freien Energie der interionischen Wechselwirkung.

Ein Einbau von Komplexbildnern und Fällungsreagentien für bestimmte Ionensorten in das organische Gerüst des Austauschers dürfte

⁸ H. P. GREGOR und J. I. BREGMAN, J. Colloid Sci. 6 (1951) 323.

sich in einem erhöhten Einfluß der Freien Energie der interionischen Wechselwirkung auf den Selektivitätskoeffizienten bemerkbar machen. Um diese Vermutung am Beispiel des SKOGSEID-Austauschers prüfen zu können, muß eine Abschätzung seiner Freien osmotischen Energie durchgeführt werden, d. h. sein Quellungsdruck muß bekannt sein.

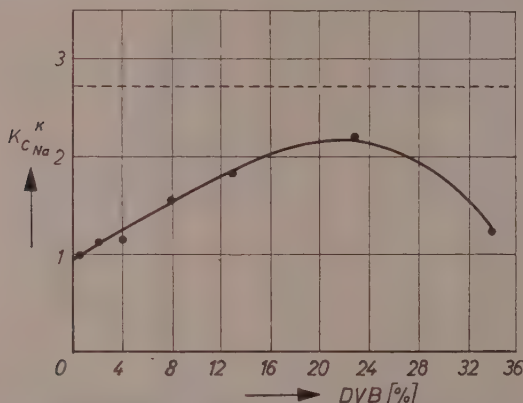


Abb. 5. Der Selektivitätskoeffizient für Kalium- gegenüber Natrium-Ionen (K_{cNa}^K) bei Polystyrolsulfonharz-Austauschern als Funktion des Vernetzungsgrades (Prozent Divinylbenzol, DVB)⁹. Die K_{cNa}^K sind auf $\gamma_K^t = 0,5$ bezogen. Außenkonzentration: $10^{-2} n$. - - - - SKOGSEID-Austauscher

Prinzipiell läßt sich der Quellungsdruck eines Harzes aus Messungen der Wasserdampfabsorptionsisothermen an dem betreffenden Austauscher und an einem praktisch unvernetzten Produkt gleichen chemischen Aufbaus mit verschwindendem Quellendruck berechnen^{9, 4, 5}. Der SKOGSEID-Austauscher ist nicht mit Divinylbenzol vernetzt, sondern seine hochpolymeren Styrolketten sind wahrscheinlich nur verknäult. Da diese Verknäulung einer experimentellen Beeinflussung unzugänglich ist und daher die Herstellung eines praktisch unvernetzten Produktes unmöglich wird, ist eine exakte Berechnung des Quellungsdruckes aus derartigen Messungen undurchführbar. Eine Abschätzung seiner Größenordnung kann dadurch erfolgen, daß man Größen, die mit dem Quellungsdruck in enger Beziehung stehen und auch am SKOGSEID-Austauscher bestimmbar sind, z. B. das Äquivalentvolumen und die Anzahl der Mole Wasser, die pro Äquivalent von dem

⁹ E. GLUECKAUF, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 214 (1952) 207.

Austauscher bei relativ hohen Wasserdampfaktivitäten adsorbiert werden, mit entsprechenden Werten vergleicht, die in der Literatur für Polystyrolsulfoharz-Austauscher mit bekanntem Quellungsdruck bzw. bekanntem Vernetzungsgrad angegeben werden^{7, 11, 12} (Tab. 1).

Ein solcher Vergleich läßt den Schluß zu, daß die Verknäulung des SKOGSEID-Austauschers einem hypothetischen Vernetzungsgrad von

Tabelle 1. Anzahl der Mole Wasser (n), die pro Austauscheräquivalent von verschiedenen Ionenformen des SKOGSEID-Austauschers bei einer Wasserdampfaktivität (p/p_0) von 0,98 adsorbiert werden und die entsprechenden Äquivalentvolumina (V) [ml/mÄq]

Ionenform des Austauschers	n	V
Lithium —	38	1,1
Natrium —	32	0,92
Kalium —	25	0,81
Cäsium —	22	0,76
Wasserstoff —	20	0,60

Tabelle 2. Experimentell bestimmte und unter Vernachlässigung der interionischen Wechselwirkung berechnete Selektivitätskoeffizienten für Kalium- gegenüber Natrium-Ionen

Austauscher	% DVB	Molenbruch γ_K^i	Quellungsdruck (Atm)	$K_{c,Na}^K$ berech.	$K_{c,Na}^K$ exp.
Polystyrolsulfoharz-Austauscher	5,5	0,1	76	1,23	1,8
		0,9	69	1,20	1,4
	10	0,1	200	1,70	2,0
		0,9	175	1,60	1,5
	15	0,1	379	2,75	2,4
		0,9	335	1,78	1,8
SKOGSEID-Austauscher		0,5	~ 100	1,30	2,7

¹⁰ D. REICHENBERG und D. J. MACCAULEY, J. Chem. Soc. [London] (1955) 2741.

¹¹ B. R. SUNDHEIM, M. H. WAXMAN und H. P. GREGOR, J. physic. Chem. 57 (1953) 974.

¹² H. P. GREGOR, F. GUTHOFF und J. I. BREGMAN, J. Colloid Sci. 6 (1951) 245.

ungefähr 6% Divinylbenzol entspricht. Zu diesem gehört im Gleichgewicht mit reinem Wasser ein Quellungsdruck von ungefähr 100 Atm.

Vergleicht man nun in den beiden letzten Spalten von Tabelle 2 die nach Gl. (4) unter Vernachlässigung des Aktivitätskoeffizienten-Terms für einen ungefähr mit 6% Divinylbenzol vernetzten Polystyrolsulfoharz-Austauscher¹⁰ bzw. für unser Harz berechneten Selektivitätskoeffizienten mit den entsprechenden experimentell gefundenen Werten, so findet man die Erwartung bestätigt, daß im Fall des SKOGSEID-Austauschers der Einfluß der Freien Energie der interionischen Wechselwirkung auf den Selektivitätskoeffizienten größer als gewöhnlich ist. Die Quellungsdrucke sind experimentell ermittelt worden. Der Zahlenwert für die Differenz zwischen den Volumina der hydratisierten Natrium- und Kalium-Ionen wird einer Arbeit von D. REICHENBERG¹⁰ entnommen ($\tilde{V}_{Na}^0 - \tilde{V}_K^0 = 0,066 \text{ ml/mÄq}$).

II. Die Beweglichkeit der Kalium- und Natrium-Ionen in SKOGSEID-Austauscher-Membranen

Bei dem SKOGSEID-Austauscher kann der erhöhte Einfluß der Freien Energie der interionischen Wechselwirkung auf den Selektivitätskoeffizienten seine Ursache in einer intensiveren Wechselwirkung zwischen den Kalium-Ionen und den Festionengruppen haben. In diesem Zusammenhang ist die Kenntnis der Beweglichkeit der Kalium- und Natrium-Ionen im Harz von Interesse. Daher werden die Selbstdiffusionskoeffizienten von Kalium- und Natrium-Ionen durch SKOGSEID-Austauscher-Membranen bestimmt und die Temperaturabhängigkeit dieser Koeffizienten ermittelt. Auf Grund der geringen mechanischen Stabilität der Austauschersubstanzen können die Selbstdiffusionskoeffizienten nicht an Körnern, sondern nur an Membranen gemessen werden, die man durch Pressen feingemahlener Austauschkörner mit Polyäthylen bei erhöhter Temperatur erhält.

Die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten wird mit radioaktiven Indikatoren (Tracern) bei stationärem Fluß durchgeführt^{13, 14}. Auf Grund der Inhomogenität der gepreßten Membranen ist aber darauf zu achten, daß beide Selbstdiffusionskoeffizienten und ihre

¹³ R. SCHLÖGL und F. HELFFERICH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 644.

¹⁴ R. SCHLÖGL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57 (1953) 195.

Temperaturabhängigkeit an demselben Membranquerschnitt, also ohne Verschiebung der einmal in die Diffusionsapparatur eingespannten Membran, gemessen werden. Diese Schwierigkeit wird dadurch umgangen, daß man die Selbstdiffusionskoeffizienten in einem Versuch unter gleichzeitiger Verwendung von zwei Tracern — dem langlebigen Natrium-22-Isotop (Halbwertszeit 3a) und dem kurzlebigen Kalium-42-Isotop (Halbwertszeit 12,3 h) — an Membranen bestimmt, die mit Kalium- und Natrium-Ionen beladen sind. Als Molenbruch des Kalium-Ions in der Austauscherphase wird 0,65 gewählt. Die dazu gehörige Gleichgewichtslösung ist 0,1 n an Kalium- und Natrium-Chlorid; dabei hat der Molenbruch des Kalium-Ions in der Lösung den Wert von 0,35.

Ein typisches Ergebnis dieser Versuche ist in Abb. 6 zu sehen. Der Selbstdiffusionskoeffizient des Natrium-Ions (D_{Na}) ist bei 20°C im Mittel um den

Faktor 1,2 größer als der des Kalium-Ions (D_K). Die aus der Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten berechnete Aktivierungsenergie ist für das Kalium (E_K) um den Faktor 1,2 größer als für das Natrium-Ion (E_{Na}). Ähnliche Ergebnisse zeigen sich an allen untersuchten Membranen, die in zwei verschiedenen Ansätzen hergestellt sind und unterschiedliche Dicke haben. Die Übereinstimmung der Meßergebnisse für das Verhältnis D_K/D_{Na} bzw. E_K/E_{Na} zwischen den Membranen eines Ansatzes ist besser (Streuung $\pm 5\%$) als zwischen Membranen verschiedener Ansätze (Streuung $\pm 10\%$).

Im allgemeinen ist das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten zweier Ionensorten in der Austauscherphase vom Beladungszustand des Harzes mit diesen Ionen nahe zu unabhängig¹⁵.

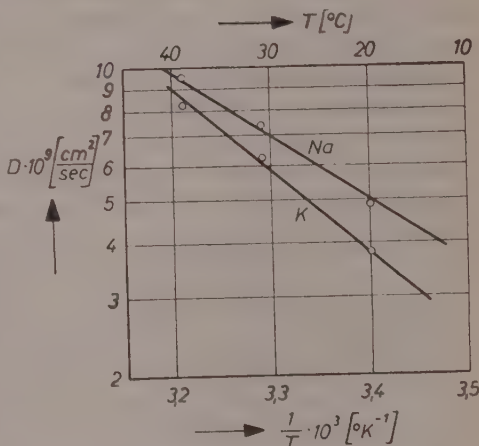


Abb. 6. Der Selbstdiffusionskoeffizient für Kalium- bzw. Natrium-Ionen durch eine SKOGSEID-Austauschermembran als Funktion der Temperatur

¹⁵ G. E. BOYD und B. A. SOLDANO, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 6096.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen am SKOGSEID-Austauscher findet man an Polystyrolsulfoharz-Austauschern¹⁵, daß im Fall der Alkali-Ionen der Selbstdiffusionskoeffizient kleiner wird, wenn die Größe der hydratisierten Gegenionen wächst, während die zugehörigen Aktivierungsenergien dem Selbstdiffusionskoeffizienten umgekehrt proportional sind. Speziell im Fall des Kaliums und Natriums beträgt das Verhältnis D_{Na}/D_K für einen mit 10% Divinylbenzol vernetzten Austauscher 0,7 und das entsprechende Verhältnis $E_{Na}/E_K = 1,2$. Diese Erscheinung läßt sich mit einem für das größere hydratisierte Ion erhöhten Reibungswiderstand erklären.

In Anlehnung daran lassen sich die an den SKOGSEID-Austauschermembranen gewonnen Ergebnisse unter der Annahme einer im Vergleich zum Natrium-Ion erhöhten Hemmung für das Kalium-Ion deuten. Diese Behinderung kann zwei verschiedene Ursachen haben:

1. Das hydratisierte Natrium-Ion unterliegt beim Eintritt in den Austauscher einer stärkeren Dehydratation als das Kalium-Ion und wird dadurch kleiner und damit beweglicher. Dies ist unwahrscheinlich, da nämlich dann der Wassergehalt der Natrium-Form des SKOGSEID-Austauschers kleiner sein müßte als der der Kalium-Form. Tatsächlich nimmt aber der Wassergehalt der verschiedenen Alkali-Formen in der Reihenfolge der Lithium-, Natrium-, Kalium- und Cäsium-Form ab (vgl. Tab. 2). Gegen die Annahme eines Dehydratationseffektes sprechen auch orientierende Messungen der Membranleitfähigkeiten; falls wirklich die Hydrathüllen weitgehend abgebaut werden, sollte das Lithium-Ion kleiner und damit beweglicher werden als das Natrium-Ion; die Leitfähigkeit der mit Lithium-Ionen beladenen Membran ist jedoch geringer als die der mit Natrium-Ionen beladenen.
2. Man nimmt eine Bremsung durch erhöhte Wechselwirkung zwischen den Kalium-Ionen und den Festionengruppen des Austauschers an.

Eine Stütze für die Annahme einer erhöhten Wechselwirkung zwischen den Kalium-Ionen und den Festionengruppen liefert die Tatsache, daß die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion für Kalium größer als die für Natrium ist. Eine Temperaturerhöhung sollte sich beim Vorhandensein einer solchen Wechselwirkung im Sinne einer Erhöhung des Dissoziationsgrades auswirken. Der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die im Verhältnis zu den Kalium-Ionen sicher

schwächere Wechselwirkung zwischen den Natrium-Ionen und den Festionengruppen dürfte aber geringer sein.

Um zu einem Verständnis der Selbstdiffusion im SKOGSEID-Austauscher zu gelangen, kann man sich die in der organischen Gerüstsubstanz verankerten Festionen durch ein periodisches Gitter von Potentialtöpfen veranschaulichen. In diesem Bild bedeutet die Annahme einer erhöhten Wechselwirkung („Bindung“) zwischen den Kalium-Ionen und den Festionen-Gruppen eine im Vergleich zu den Natrium-Ionen erhöhte Aufenthaltszeit für die Kalium-Ionen in den Potentialtöpfen. Eine scharfe Unterscheidung zwischen „gebundenen“ und „freien“ Ionen, d. h., zwischen Ionen in und außerhalb der Potentialtöpfe, ist nicht ohne Willkür möglich. Die Wechselwirkung zwischen einem einzelnen Ion und einem Festion und damit die Beweglichkeit dieses speziellen Ions hängt vom Abstand zwischen Ion und Festion ab. Die einzelnen Ionen einer Ionensorte im Austauscher sind daher je nach ihrem Abstand vom nächsten Festion verschieden fest „gebunden“ und haben verschiedene Diffusionskoeffizienten. Da alle Methoden der Beweglichkeitsmessung, die bei stationärem Fluß vorgenommen werden, nur das Produkt aus Selbstdiffusionskoeffizient und Konzentration der betreffenden Ionensorte in der Membran liefern^{13, 14}, analytisch aber nur die Gesamtkonzentration der betreffenden Ionensorte bestimmt werden kann, führen stationäre Flußmessungen nur zu einem Mittelwert des Selbstdiffusionskoeffizienten dieser Ionensorte. Das Energiespektrum der Wechselwirkung zwischen den Gegenionen und den Festionengruppen ist einer experimentellen Analyse kaum zugänglich. Rückschlüsse darauf, ein wie großer Anteil der Ionen zweckmäßig als „frei“ bzw. als „gebunden“ erklärt werden soll, lassen sich nur indirekt ziehen¹⁵. Auch nichtstationäre Messungen erlauben lediglich eine Aussage darüber, ob die Verweilzeit eines Ions im Potentialtopf eines Festions kurz oder lang ist gegenüber der Zeit, die das Ion zur Diffusion an vielen Töpfen vorbei benötigt; mit anderen Worten ausgedrückt, es läßt sich nur angeben, ob die Aktivierungsenergie der „Dissoziation“ der Festion-Gegenion-Wechselwirkung klein oder groß gegenüber der Aktivierungsenergie des Selbstdiffusionsvorganges ist.

Unsere Meßergebnisse am SKOGSEID-Austauscher sprechen gegen die Annahme einer langen Verweilzeit in den Potentialtöpfen, d. h. gegen eine Aktivierungsenergie der Wechselwirkung, die die der

¹⁵ D. RICHMAN und H. C. THOMAS, J. Physic. Chem. **60** (1956) 237.

Selbstdiffusion weit übersteigt. Die Übereinstimmung der Kalium-Konzentrationsbestimmungen in Membranen, die einmal 5 Wochen lang im Gleichgewicht mit einer Kalium-Ionen-Lösung sind, und zum anderen nur 12 Stunden länger in dieser Lösung liegen als auf Grund des Diffusionskoeffizienten zur Gleichgewichtseinstellung notwendig ist, zeigt, daß die Verweilzeit eines Kalium-Ions im Potentialtopf eines Festions kurz gegenüber der Zeit ist, die es zur Diffusion an vielen Festionen vorbei benötigt. Dabei wird im ersten Fall die Konzentrationsbestimmung mit einem Flammenphotometer durchgeführt, im zweiten Fall auf radioaktivem Weg.

III. Potentiale zwischen reinen und gemischten Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid an SKOGSEID-Austauschermembranen

Zwischen zwei verschiedenen Elektrolytlösungen, die durch eine Austauschermembran voneinander getrennt sind, besteht eine elektrische Potentialdifferenz, die sich aus drei Anteilen zusammensetzt: den beiden DONNAN-Potentialen an den Phasengrenzen Membran/Lösung und dem Diffusionspotential im Inneren der Membran. Wir beschränken die Diskussion im folgenden auf Kationenaustauschermembranen und Lösungen einwertiger Kationen, deren Konzentration klein ist gegenüber der Festionenkonzentration. Das Membranpotential E_M zwischen zwei Lösungen desselben Elektrolyten (z. B. KCl) jedoch verschiedener Konzentration („Konzentrationspotential“) ist in diesem Falle gegeben durch

$$E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_K}{a''_K} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c'_K f'_K}{c''_K f''_K}. \quad (6)$$

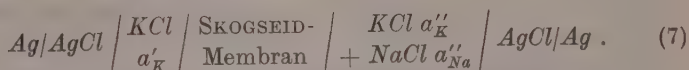
Mit Hilfe einer Standardlösung bekannter Aktivität a'_K kann durch Potentialmessung aus Gl. (6) eine unbekannte Aktivität a''_K bestimmt werden^{17, 18}. Da die Membran im allgemeinen nicht spezifisch auf eine bestimmte Kationensorte anspricht — wie z. B. die Glaselektrode auf H^+ -Ionen — stört jedoch die Anwesenheit anderer Kationen in der unbekannten Lösung. In diesem Zusammenhang interessiert die Frage, ob durch Einsatz einer Membran aus selektiv wirkendem Austauschmaterial eine solche Störung ausgeschaltet werden kann, ob es zum Beispiel gelingt, mit Hilfe des weitgehend für Kalium-Ionen spe-

¹⁷ G. MANECKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55** (1951) 672.

¹⁸ U. SCHINDEWOLF und K. F. BONHOEFFER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 216.

zifischen SKOGSEID-Austauschers Kalium-Aktivitäten auch neben Natrium-Ionen zu messen.

Wir betrachten die Zelle



Das Membranpotential in dieser Zelle ist — abgesehen von Korrekturgliedern — gegeben durch¹⁹

$$E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{\frac{\bar{D}_K a'_K}{F_K}}{\frac{\bar{D}_K a''_K}{F_K} + \frac{\bar{D}_{Na} a''_{Na}}{F_{Na}}}. \quad (8)$$

Gl. (8) kann umgeschrieben werden:

$$E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{a'_K}{a'_K + \frac{\bar{D}_{Na} F_K}{\bar{D}_K F_{Na}} a''_{Na}}. \quad (9)$$

In Gl. (9) gehen das Verhältnis \bar{D}_{Na}/\bar{D}_K der Diffusionskoeffizienten in der Membran und das Verhältnis F_K/F_{Na} der Aktivitätskoeffizienten in der Membran ein. Das letztere kann nach Gl. (5) durch $K_{c,K}^{Na}$ ersetzt werden. Dabei ist allerdings zu bedenken, daß Gl. (8) konstante Aktivitätskonstanten innerhalb der Membran voraussetzt. Diese Voraussetzung kann an selektiven Austauschern nur dann als gute Näherung gelten, wenn wie in unserem Fall der Selektivitätskoeffizient nicht wesentlich vom Molenbruch abhängt (vgl. Abb. 4).

Die Ergebnisse einer Meßreihe mit $c'_K = 5 \cdot 10^{-2} n$ und verschiedenen Werten für c''_K und c''_{Na} (wobei jedoch stets $c''_K + c''_{Na} = 5 \cdot 10^{-2} n$) sind in Tabelle 3 wiedergegeben. Die vorletzte Spalte gibt die nach (9) berechneten Werte an; dabei ist für \bar{D}_{Na}/\bar{D}_K der bei einer Beladung von 65% Natrium-Ionen und 35% Natrium-Ionen bestimmte Wert 1,2 und für F_{Na}/F_K ein mittlerer Wert von 2,7 eingesetzt worden, der etwa einer Beladung je zur Hälfte mit Kalium- und Natrium-Ionen entspricht. In der letzten Spalte ist das Potential an einer „idealen Kalium-Elektrode“ nach (6) aufgeführt, die von Natrium-Ionen nicht beeinflusst wird. Die Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den nach (9) berechneten Werten ist befriedigend. Sie ist erwartungsgemäß am besten für $c''_K = 0$ (letzte Spalte), denn die in (9) eingesetzten Werte \bar{D}_{Na}/\bar{D}_K und F_K/F_{Na} gelten für Membranen, deren

¹⁹ F. HELFFERICH und R. SCHLÖGL, Discussions Faraday Soc. 1956, im Druck (Diskussionsbemerkung).

Beladung mit Kalium- und Natrium-Ionen der durchschnittlichen Beladung in diesem Versuch am nächsten kommt. Dagegen zeigt der Vergleich der experimentellen Werte mit denen der letzten Spalte, daß aus Gründen, die im folgenden diskutiert werden, der SKOGSEID-Austauscher keine so gute Kalium-Elektrode zu liefern vermag, wie seine Selektivität es vermuten ließe.

Wir gehen nun kurz auf das bi-ionische Potential an der SKOGSEID-Membran zwischen reinen Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid gleicher Aktivität ein (letzte Zeile von Tabelle 3). Für diesen Fall vereinfacht sich (8) zu

$$E_M = \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{D}_K F_{Na}}{\bar{D}_{Na} F_K}. \quad (10)$$

Statt Gl. (10) kann für das bi-ionische Potential geschrieben werden:

$$E_M = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{a'_K}{\bar{c}'_K F_K} + \ln \frac{\bar{D}_K}{\bar{D}_{Na}} + \ln \frac{\bar{c}''_{Na} F_{Na}}{a''_{Na}} \right], \quad (11)$$

wobei voraussetzungsgemäß $a'_K = a''_{Na}$ und $\bar{c}'_K = \bar{c}''_{Na}$ = Festionenkonzentration. In Gl. (11) geben der erste und der dritte Term die DONNAN-Potentiale an der linken bzw. rechten Phasengrenze an und der zweite Term das Diffusionspotential im Inneren der Membran. Wegen der größeren Beweglichkeit der Natrium-Ionen in der Membran hat das Diffusionspotential negatives Vorzeichen. Die Selektivität des Austauschers für Kalium-Ionen ($F_K < F_{Na}$) hat jedoch zur Folge, daß das (negative) DONNAN-Potential auf der Seite der Kaliumchlorid-Lösung dem Betrage nach geringer ist als das (positive) DONNAN-Potential auf der Seite der Natriumchlorid-Lösung. Die Summe der beiden DONNAN-Potentiale ist also positiv, und zwar übersteigt in unserem Falle ihr Wert dem Betrage nach den des Diffusionspotentials. Damit ist das gesamte Membranpotential E_M positiv, d. h., die Seite der $NaCl$ -Lösung ist positiv gegenüber der KCl -Lösung. Das Membranpotential hat also umgekehrtes Vorzeichen wie das Diffusionspotential im Inneren der Membran.

Damit die Zelle (7) auch im Falle der Anwesenheit von Natrium-Ionen das Potential einer idealen Kalium-Elektrode zeigt, d. h., damit Gl. (9) in Gl. (6) übergeht, muß der Ausdruck $\bar{D}_{Na} F_K / \bar{D}_K F_{Na} \ll 1$ werden. Der Vergleich mit (10) zeigt, daß die Größe des bi-ionischen Potentials zwischen reinen Lösungen gleicher Konzentration ein quantitatives Maß für die Spezifität der Membranelektrode liefert. Die Selektivität des SKOGSEID-Austauschers gewährleistet einen

relativ niedrigen Wert für F_K/F_{Na} . Gleichzeitig führt die erhöhte Wechselwirkung zwischen Kalium-Ionen und Festionen aber zu einer geringeren Beweglichkeit der Kalium-Ionen und damit zu $\bar{D}_{Na}/\bar{D}_K > 1$. Dadurch entsteht, wie sich aus dem vorhin Gesagten ergibt, im Inneren der Membran ein entgegengerichtetes Diffusionspotential, das den Einfluß der Selektivität auf das Potential teilweise aufhebt. Deshalb ist das bi-ionische Potential an der SKOGSEID-Membran mit +21 mV nicht wesentlich größer als entsprechende Potentiale an gewöhnlichen, nicht für Kalium-Ionen spezifischen Austauschermembranen (meist um +15 mV). Da die Annahme nahe liegt, daß sich ganz allgemein eine spezifische Wechselwirkung auch in einer verringerten Beweglichkeit des bevorzugten Ions auswirkt, muß es fraglich erscheinen, ob auf diesem Wege die Züchtung ionenspezifischer Elektroden gelingen kann.

Tabelle 3. Membran-Potentiale. Die Natrium-Seite ist gegenüber der Kalium-Seite positiv

Linke Seite	Rechte Seite	Potential exp.	Potential theor. nach Gl. (9)	Potential der idealen K^+ -Elektrode nach Gl. (6)
$5 \cdot 10^{-2} n KCl$	$5 \cdot 10^{-2} n KCl$	+ 0 mV	0 mV	0 mV
$5 \cdot 10^{-2} n KCl$	$4 \cdot 10^{-2} n KCl$ $1 \cdot 10^{-2} n NaCl$	+ 4 mV	+ 3,1 mV	+ 5,8 mV
$5 \cdot 10^{-2} n KCl$	$2,5 \cdot 10^{-2} n KCl$ $2,5 \cdot 10^{-2} n NaCl$	+ 10 mV	+ 8,3 mV	+ 17,5 mV
$5 \cdot 10^{-2} n KCl$	$1 \cdot 10^{-2} n KCl$ $4 \cdot 10^{-2} n NaCl$	+ 18 mV	+ 14,4 mV	+ 40,6 mV
$5 \cdot 10^{-2} n KCl$	$5 \cdot 10^{-2} n NaCl$	+ 20 mV	+ 20,8 mV	∞

VI. Experimenteller Teil

Die Herstellung des Austauschers, dessen Prinzip aus Abb. 1 ersichtlich ist, erfolgte nach Angaben von A. SKOGSEID². Das verwendete Polyaminostyrol wurde freundlicherweise von der Norsk-Hydro-Elektrisk-Kvaelfabrik in Oslo (Norwegen) zur Verfügung gestellt. 100 g hochpolymeres nicht mit Divinylbenzol vernetztes Aminostyrol (a) (Stickstoffgehalt: 11,76% $N_{theor.}$; 12,36% N_{Dumas}) wurde 4 Stunden lang mit 200 g Pikrylchlorid gekocht, das in Äthanol aufgelöst war, das dabei entstehende rotbraune und in allen Lösungsmitteln unlösliche Kondensationsprodukt (b) abgesaugt und zunächst mit Äthanol und dann mit Äthanol-Wassergemisch gründlich gewaschen. Das trockene Produkt wog 235 g (Stickstoffgehalt: 16,98% $N_{theor.}$; 15,8% N_{Dumas}).

Die anschließende Nitrierung erfolgte in 1700 cm³ roter rauchender Salpetersäure, wobei das Harz langsam, unter intensiver Rührung und ständiger Kühlung (-10°C) des Reaktionsgemisches zugegeben wurde. Dabei war darauf zu achten, daß das Produkt ständig unter der Oberfläche der kalten Säure blieb, da sonst die bei der Nitrierung auftretende Reaktionswärme zu seiner Entzündung geführt hätte. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 15 Stunden lang auf 8°C gehalten. Das Reaktionsprodukt (c) konnte dann abgesaugt und gründlich mit Wasser gewaschen werden. Darauf wurde es mit 2 n Natronlauge und 2 n Salzsäure behandelt. Das trockene Produkt wog 280 g (Stickstoffgehalt: 20,00% $N_{\text{theor.}}$; 18,1% N_{Dumas}). Die Austauschkapazität betrug 2,6 mÄq pro Gramm trockene Wasserstoff-Form. Aus der Gestalt der Titrationskurve²⁰ war zu ersehen, daß neben den NH -Gruppen auch noch stark saure Gruppen (ungefähr 10% der Kapazität) vorhanden sein mußten. Auf Grund von Schwefelbestimmungen und der Annahme, daß der gefundene Schwefel vollständig durch die Behandlung mit roter rauchender Salpetersäure zu Sulfo-Säure-Gruppen oxydiert wurde und im organischen Gerüst verankert war, konnte der Anteil der stark sauren Gruppen zu 0,2 mÄq pro Gramm trockene Wasserstoff-Form abgeschätzt werden.

Die Herstellung der Membranen gelang auf folgende Weise: 4 g Polyäthylen mit einem Molekulargewicht von ungefähr 15000 wurden in siedendem Benzol gelöst und das Benzol dann soweit abgedampft, daß eine hochviskose Lösung entstand. Zu dieser Lösung fügte man 6 g trockenen, sehr fein gemahlten Austauscher (Durchmesser $\sim 1\mu$) und dampfte unter ständigem Rühren zur Trockene ein. Kleine Proben der entstandenen bröckeligen Masse konnten dann bei 130°C und bei einem Druck von 70 kg/cm^2 zu Membranen von ungefähr 0,25 bis 0,5 mm Dicke gepreßt werden. Der Wassergehalt dieser Membranen schwankte zwischen 18 und 20%.

Die Austauschisothermen wurden bei Zimmertemperatur (18 bis 20°C) an Austauscher-Körnern (Durchmesser $\sim 1\text{ mm}$) nach einem von K. F. BONHOEFFER und Mitarbeitern²⁰ angegebenen Verfahren gemessen.

Durch Wägung des feuchten, nur äußerlich von anhaftendem Wasser mit Filterpapier befreiten und des im Trockenschrank bei 100°C getrockneten Austauschers ergab sich der Wassergehalt.

Die im Thermostaten bei 25°C für die verschiedenen Salzformen des Austauschers gemessenen Wasserdampfabsorptionsisothermen wurden nach einer von G. E. BOYD⁴ angegebenen Methode bestimmt.

Zur Bestimmung der Membranleitfähigkeit wurde eine von G. MANECKE²¹ beschriebene Apparatur verwendet.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten sind nach einer von F. HELFFERICH²² angegebenen Methode bestimmt worden:

²⁰ K. F. BONHOEFFER, L. MILLER und U. SCHINDEWOLF, Z. physik. Chem. 198 (1951) 270, 281.

²¹ G. MANECKE und K. F. BONHOEFFER, Z. Elektrochem, angew. physik. Chem. 55 (1951) 475.

²² F. HELFFERICH, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 947.

Die Membran wurde zwischen zwei Plexiglaströge eingespannt, die konische Bohrungen in den einander zugekehrten Seiten besaßen. Dann wurden die Tröge mit Lösung gleicher chemischer Konzentration gefüllt. Mit dieser war vorher die Membran ins Gleichgewicht gesetzt worden. Diese Gleichgewichtslösung war 0,1 n an Kalium- und Natrium-Chlorid. Als Molenbruch des Kalium-Ions in der Lösung wurde 0,35 gewählt. Der Molenbruch des Kalium-Ions in der Membran, der dieser Zusammensetzung der Außenlösung zugeordnet war, hatte einen Wert von 0,65. Zu Beginn des Versuches wurde die Lösung des einen Troges (Primärseite) mit Natrium-22 und Kalium-42 radioaktiv indiziert und darauf sekundärseitig durch Entnahme einzelner Proben der zeitliche Anstieg der Summe der Strahlungsintensitäten von Natrium und Kalium mit einer Zählapparatur verfolgt (Szintillationszähler ($P_{20} AW$) in Verbindung mit einem „1000 Scaler“ (Sc 33) beide von der Firma Tracerlab). Die durch die Probeentnahme verursachte sekundärseitige Volumenänderung wurde durch eine entsprechende Zugabe von inaktiver Lösung ausgeglichen. Primär- und Sekundärseite wurden kräftig gerührt. Nach Abklingen der Strahlungsintensität des Kaliums konnte in den Proben der Anteil des Natriums an der Gesamtstrahlungsintensität bestimmt werden. Aus dem zeitlichen Anstieg der Natrium- und Kalium-Strahlungsintensität in der Sekundärseite wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten der Natrium- und Kalium-Ionen in der Membran berechnet. Da wegen des geringen Diffusionskoeffizienten innerhalb der Meßdauer kein stationärer Zustand erreicht werden konnte, mußte der Nichtlinearität des Anstieges der Strahlungsintensität in der Sekundärseite Rechnung getragen werden.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusionskoeffizienten wurden die beiden Plexiglaströge mit der zwischen ihnen eingespannten Membran nacheinander bei den gewünschten Temperaturen (20, 30, 40 °C) thermostatiert.

Die Konzentrationen der Ionen in der Membran wurden auf radioaktivem Wege bestimmt: Nach Abschluß der Versuche wurden die Membranen mit der radioaktiven Lösung der Primärseite ins Gleichgewicht gebracht und danach mit 4 n Salzsäure ausgewaschen. Aus der Strahlungsintensität der Waschflüssigkeit und mit Hilfe der für die Primärlösung bekannten Relation zwischen Strahlungsintensität und chemischer Konzentration konnte die Kalium- und Natrium-Ionen-Konzentration in der Membran berechnet werden.

Die Membranpotentiale wurden bei 20 °C in einer früher beschriebenen Apparatur gemessen²³.

Herrn Dr. SCHLÖGL danken wir für eine Reihe von wichtigen Hinweisen. Die Selbstdiffusionsversuche wurden in einer Apparatur durchgeführt, die von Herrn Dipl.-Chem. D. OCKER entwickelt wurde und demnächst beschrieben wird. Dafür danken wir ihm sehr.

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

²³ G. SCATCHARD und F. HELFFERICH, Discussions Faraday Soc., 1956 im Druck.

Über die Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen in Lösung

Von

G. V. SCHULZ

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 28. 3. 56)

Es werden einige einfache Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante abgeleitet, die es erlauben, den Eintritt der Diffusionskontrolle chemischer Prozesse zu berechnen. Im Bereich organischer Reaktionen tritt eine Diffusionskontrolle nur bei der Reaktion zweier Radikale auf, wofür der Kettenabbruch bei der radikalischen Polymerisation ein Beispiel ist. Andere Reaktionstypen, auch die Reaktion eines Radikals mit einem gesättigten oder ungesättigten organischen Molekül, sind auch unter extremen Bedingungen noch unabhängig von der Diffusion.

Wie aus den zahlreichen bei MOELWYN-HUGHES¹ zusammengestellten Versuchen hervorgeht, sind bimolekulare Reaktionen in Lösung denen im Gaszustand nicht nur in ihrer formalen Kinetik, sondern auch in den Absolutwerten der Konstanten weitgehend analog. Hieraus kann man schließen, daß die Stoßzahlen gelöster Moleküle untereinander nicht größenordnungsmäßig verschieden von den Stoßzahlen sind, die sie im Gaszustand bei gleicher räumlicher Konzentration haben. Ein Unterschied besteht nur, wie WEISS² sowie RABINOWITCH und WOOD³ zeigten, darin, daß die zeitliche Anordnung der Stöße in beiden Fällen verschieden ist. In Lösung erfolgen die Stöße in Sätzen (sets). Es dauert eine längere Zeit, bis zwei Moleküle einander durch Diffusion begegnen; während einer Begegnung (encounter) erfolgt dann aber eine größere Anzahl von Stößen, bis sie sich wieder trennen. Die Stoßzahl im zeitlichen Mittel, und somit die Reaktionsgeschwindigkeit,

¹ MOELWYN-HUGHES, *Kinetics of Reactions in Solution*, 2. Aufl. Oxford 1947.

² J. WEISS, *Naturwissenschaften* **23** (1935) 64.

³ E. RABINOWITCH und W. C. WOOD, *Trans. Faraday Soc.* **32** (1936) 1381.

bleibt dabei erhalten. Erst wenn während einer Begegnung mehr Stöße erfolgen, als im Mittel bis zum Eintritt der Reaktion erforderlich sind, gehen in zunehmendem Maße Stöße reaktionskinetisch verloren, und dann wird die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend. RABINOWITCH⁴ und nachher FOWLER und SLATER⁵ leiteten hierfür quantitative Beziehungen ab, wobei sie von Modellvorstellungen über die Gitterstruktur der Lösungen und den Elementarprozeß der Diffusion ausgingen. Im folgenden wird gezeigt, daß man ohne die Verwendung spezieller Modellvorstellungen einfache und ziemlich voraussetzungsfreie Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante ableiten kann, die bei der Untersuchung derartiger Reaktionen nützlich sind.

Kommt eine Reaktion durch Stoß zwischen den Teilchen A und B zustande, so ist die Geschwindigkeitskonstante

$$k_{II} = z_{II} W_1, \quad (1)$$

wobei z_{II} die Stoßzahl in molarer Lösung und

$$W_1 = \alpha e^{-E/RT} \quad (2)$$

die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß ein bestimmter Stoß zur Reaktion führt.

Finden in der Sekunde b Begegnungen statt, so besteht eine solche aus

$$\zeta = z_{II}/b \quad (3)$$

Einzelstößen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist offenbar so lange unabhängig von der Zahl der Begegnungen, als $\zeta \ll W_1^{-1}$ ist; in diesen Fällen ist der Diffusionskoeffizient ohne jeden Einfluß auf den zeitlichen Ablauf der Reaktion.

Der andere Grenzfall ist dadurch gegeben, daß $\zeta \gg W_1^{-1}$ ist. Dann reagiert jedes Paar AB , das sich begegnet. Diesen Fall hat v. SMOLUCHOWSKI⁶ in seiner Theorie der schnellen Koagulation durchgerechnet, wobei er zu folgendem Ergebnis gelangt. Befinden sich in 1 cm^3 statistisch verstreut N Teilchen, die bei jeder Berührung reagieren (z. B. koagulieren), so verschwinden in der Zeiteinheit

$$-\frac{dN}{dt} = 8\pi D r_{12} N^2 \quad (4a)$$

⁴ E. RABINOWITCH, Trans. Faraday Soc. **33** (1937) 1225.

⁵ R. H. FOWLER und N. B. SLATER, ebenda **34** (1938).

⁶ M. v. SMOLUCHOWSKI, Z. physik. Chem. **92** (1918) 129.

Teilchen (D = Diffusionskoeffizient, r_{12} = Abstand, bis auf den sich die Schwerpunkte der Teilchen nähern müssen). Ersetzen wir die Anzahl pro cm^3 durch die Konzentration c in Mol/Lit, so erhalten wir

$$-\frac{dc}{dt} = 8\pi D r_{12} N_L \cdot 10^{-3} c^2 \quad (4b)$$

(N_L = LOSCHMIDTSche Zahl). Die Reaktion verläuft also nach der 2. Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstanten

$$k_D = 8 \cdot 10^{-3} \pi N_L r_{12} D \quad [\text{Lit}/\text{Mol}^{-1} \text{sec}^{-1}; D \text{ in } \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}]. \quad (5a)$$

Für den Fall, daß die Diffusionskoeffizienten der Teilchen A und B verschieden sind, erhält man

$$k_D = 4 \cdot 10^{-3} \pi N_L r_{12} (D_A + D_B). \quad (5b)$$

Handelt es sich um organische Moleküle bzw. Radikale mit einem Durchmesser von 5 Å, so ergeben sich die Zahlenwerte

$$k_D = 7,6 \cdot 10^{14} D \quad (6a)$$

bzw.

$$k_D = 3,8 \cdot 10^{14} (D_A + D_B). \quad (6b)$$

Da die Diffusionskoeffizienten niedermolekularer Stoffe in der Größenordnung 10^{-5} liegen, erhält man für $k_D \approx 10^9$. Die Diffusion kann somit nur von Einfluß auf Reaktionen sein, deren Geschwindigkeitskonstante $k_H > 10^9$ ist. Dieser Fall tritt — wie bekannt — nur bei Ionenreaktionen und Reaktionen von Radikalen untereinander ein, aber auch hier nur unter besonderen Bedingungen.

RABINOWITCH⁴ kommt, wenn wir die hier benutzte Schreibweise beibehalten, zu der Beziehung $k_D = 2n D / N_0 r_{12}^2$, worin N_0 die Zahl der Gitterpunkte, n die Koordinationszahl ist und die Konzentration als Teilchenzahl pro cm^3 gerechnet wird (Gl. 10a). Berücksichtigen wir, daß $N \approx r_{12}^{-3}$ ist und rechnen auf die Konzentration in Mol/lit um, so erhalten wir $k_D = 2n \cdot 10^{-3} N_L r_{12} D$. Das stimmt fast genau mit (5a) überein, wenn man $n = 12$ setzt. — FOWLER und SLATER⁵ erhalten die gleiche Formel, nur daß dort 42 statt $2n$ steht Gl. (23). Das ergibt gegenüber RABINOWITCH einen Faktor von etwa 2. Man sieht also, daß die Durchrechnung spezieller Modellvorstellungen nichts wesentlich anderes bringt, als die unmittelbare Integration des FICKSchen Gesetzes nach v. SMOLUCHOWSKI.

Wir wollen jetzt berechnen, welche Geschwindigkeitskonstante k^* experimentell gefunden wird, wenn k_{II} und k_D [nach (5)] von vergleichbarer Größenordnung sind. Das ergibt sich in folgender Weise.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem Stoß Reaktion eintritt, ist W_1 ; daß keine Reaktion eintritt $1 - W_1 = \frac{1}{1 + W_1}$, da $W_1 \ll 1$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei ζ Stößen *keine* Reaktion eintritt, ist $1/(1 + W_1)^\zeta = e^{-\zeta W_1}$. Somit ist die Wahrscheinlichkeit W_ζ dafür, daß in einer Folge von ζ Stößen Reaktion eintritt⁷

$$W_\zeta = 1 - e^{-\zeta W_1}. \quad (7)$$

In einer Sekunde finden unter Normalbedingungen z_{II} Stöße, also z_{II}/ζ Begegnungen statt; es reagieren also

$$\frac{z_{II}}{\zeta} W_\zeta = \frac{z_{II}}{\zeta} (1 - e^{-\zeta W_1})$$

Mole. Demnach ist die experimentelle Geschwindigkeitskonstante

$$k^* = \frac{z_{II}}{\zeta} (1 - e^{-\zeta W_1}). \quad (8)$$

Die allein durch Diffusion kontrollierte Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, daß bei jeder „Begegnung“ Reaktion eintritt. Da dann unter Normalbedingungen z_{II}/ζ Begegnungen pro sec erfolgen, ist also

$$k_D = z_{II}/\zeta$$

Vergleich mit (1) ergibt

$$\zeta W_1 = k_{II}/k_D, \quad (9)$$

somit

$$k^* = k_D (1 - e^{-k_{II}/k_D}). \quad (10)$$

Wir können demnach drei Grenzfälle unterscheiden:

$$\text{Wenn } k_{II} \ll k_D, \text{ so ist } k^* = k_{II} \quad (10a)$$

$$\begin{aligned} \text{Wenn } k_{II} = k_D, \text{ so ist } k^* &= k_D (1 - e^{-1}) \\ k^* &= 0,632 k_D = 0,632 k_{II} \end{aligned} \quad (10b)$$

$$\text{Wenn } k_{II} \gg k_D, \text{ so ist } k^* = k_D \quad (10c)$$

⁷ Gleichung (7) wird um mehr als 10% ungenau, wenn $W_1 > 0,1$ ist. Dann handelt es sich aber um äußerst schnelle Reaktionen ($k_{II} > 10^{10}$), die praktisch völlig diffusionskontrolliert sind.

Trägt man k^*/k_{II} und k^*/k_D in Abhängigkeit von k_{II}/k_D nach (10) auf, so erhält man die Kurvenzüge der Abb. 1. Man kann hiernach die Verhältnisse in dem Übergangsbereich abschätzen, wo die Konstanten k_{II} und k_D von etwa gleicher Größenordnung sind. Ändert sich der Diffusionskoeffizient während der Reaktion, wie es bei Polymerisationsreaktionen der Fall ist, so überstreicht das Übergangsgebiet fast zwei Größenordnungen von k_D bzw. D .

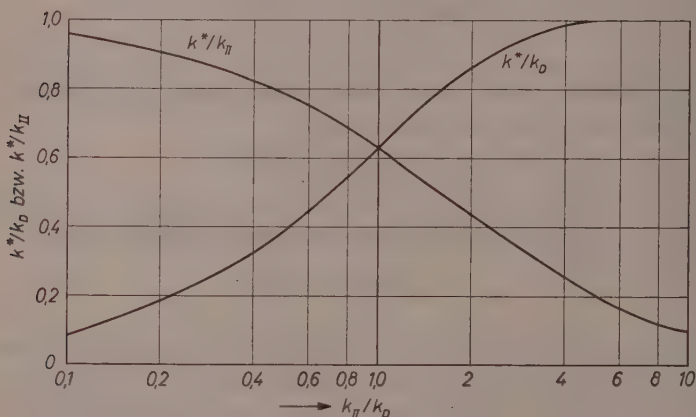


Abb. 1. Übergangsbereich von der normalen zur diffusionskontrollierten Reaktion

Die Abschätzung des Bereiches, in dem die normale Reaktion in einen diffusionskontrollierten Prozeß übergeht, wird im allgemeinen an Hand der Aktivierungsenergien der Reaktion bzw. der Diffusion durchgeführt^{4, 5}. Das kann jedoch leicht zu Fehlschlüssen führen, da bei diesen schnellen Prozessen der „sterische Faktor“ oft einen stärkeren Einfluß auf die Geschwindigkeit und damit W_1 hat als die Aktivierungsenergie. Man muß daher die Geschwindigkeitskonstanten k_{II} und k_D direkt vergleichen, um zu erkennen, welcher Vorgang die Geschwindigkeit bestimmt. In Tab. 1 sind einige chemische Prozesse einigen Diffusionsvorgängen gegenübergestellt.

Man sieht, daß praktisch nur Reaktionen zweier Radikale in den Bereich der Diffusionskontrolle geraten. Das ist z. B. bei Polymerisationen nur der Kettenabbruch. Fast alle übrigen Reaktionen reagieren auch noch unter extremen Bedingungen mit ihrer normalen Ge-

schwindigkeitskonstante. Das gilt auch für Polykondensationsprozesse. In einer nachfolgenden Arbeit werden die hier abgeleiteten Beziehungen auf die Polymerisation und ihre Elementarvorgänge angewandt.

Tabelle 1

Vergleich einiger organischer Reaktionen mit einigen Diffusionsprozessen

Reaktionstypus	k_H bzw. k_D lit. Mol. ⁻¹ sec ⁻¹	D cm ² sec ⁻¹	Diffusionsprozeß
Fluoreszenzauslöschung	10^{10}	10^{-4}	
Reaktion zweier	10^9	10^{-5}	Zucker in Wasser
Radikale	10^7	10^{-7}	Makromoleküle in verdünnter Lösung
	10^5	10^{-9}	kleinere organische Moleküle in konzentrierten Gelen
Radikal + ungesättigtes organ. Molekül	10^3	10^{-11}	Makromoleküle in konzentrierten Lösungen
	10^1	10^{-13}	und Schmelzen
Radikal + gesättigtes organ. Molekül	10^{-1}	10^{-15}	
Normale organ. Reaktion	10^{-3}	10^{-17}	Diffusion in Festkörpern und Gläsern

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Über die Polymerisationskinetik in hochkonzentrierten Systemen

Zur Kinetik des TROMMSDORFFeffektes an Methylmethacrylat¹

Von

G. V. SCHULZ

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 28. 3. 56)

Verwendet man die nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeit erhaltenen Reaktionsgleichungen, um den Polymerisationsverlauf in unverdünnten Polymeren zu beschreiben, so findet man zunächst eine ausgezeichnete Übereinstimmung; bei einem bestimmten Polymerengehalt tritt jedoch ziemlich abrupt eine heftige Beschleunigung ein. Um diese kinetisch zu erfassen, wird zunächst die Frage untersucht, ob man in konzentrierten Systemen die formale Reaktionskinetik mit den Konzentrationen (in Mol Liter) als unabhängige Variable anwenden kann. Es wird gezeigt und begründet, daß das zu einer wesentlich besseren Näherung führt, als wenn man mit thermodynamischen Aktivitäten rechnet.

Die Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch Hemmung des Abbruchs und die dadurch bewirkte Verlängerung der Reaktionsketten verursacht. Aus diesem Effekt werden die Diffusionskoeffizienten der wachsenden Kettenradikale berechnet, wobei sich gute Übereinstimmung mit direkt gemessenen Werten ergibt. Bei hohen Umsätzen werden die Kettenradikale praktisch unbeweglich; nur der Wachstumsvorgang selbst läßt durch „Reaktionsdiffusion“ die radikalischen Kettenenden zum gegenseitigen Abbruch zusammentreten.

Die Wachstumsgeschwindigkeit erleidet während des ganzen Reaktionsverlaufes keine Diffusionshemmung, da auch in konzentrierten Gelen der Diffusionskoeffizient des Monomeren zu hoch ist. Bei sehr hohen Umsätzen (jedoch bevor 100% erreicht sind) tritt glasige Erstarrung ein. Das Monomere und die primär gebildeten Radikale werden dann durch „Inklusion“ festgehalten, so daß sie nicht mehr reagieren können.

Eine Anzahl von Äthylenverbindungen, von denen am bekanntesten die Acrylsäure, die Methacrylsäure und ihre Derivate sind, zeigen während ihrer Polymerisation eine starke Selbstbeschleunigung, die

¹ 23. Mitteilung über die Kinetik der Polymerisationsreaktionen. 22. Mitteilung: G. V. SCHULZ und G. HENRICI, Makromolekulare Chem. 18/19 (1956).

mitunter explosionsartige Formen annehmen kann. Dieser TROMMSDORFF-Effekt (Geleffekt) kommt dadurch zustande, daß das entstehende Polymere die Diffusion der wachsenden Polymerketten stark herabsetzt, so daß ihr gegenseitiger Abbruch verlangsamt, dadurch die Länge der Reaktionsketten erhöht und somit bei gleichbleibender Startgeschwindigkeit die Gesamtreaktion beschleunigt wird^{2,3}. Auch fremde Polymere können auf ein polymerisierendes System diese Wirkung ausüben³. Die Verlängerung der Reaktionsketten erkennt man an dem Anwachsen des Polymerisationsgrades bei steigendem Umsatz^{3,4,5}. Die Geschwindigkeitserhöhung ist nicht Folge einer Temperaturerhöhung^{5,6}, denn sie findet auch unter isothermen Bedingungen statt.

SCHULZ und HARBORTH⁵ versuchten diese Verhältnisse quantitativ zu erfassen, indem sie dilatometrisch und isotherm den Reaktionsverlauf und parallel dazu den Gang des Polymerisationsgrades bestimmen. Letzteres geschah viscosimetrisch. Da jedoch damals die Beziehung zwischen Viscositätszahl und Polymerisationsgrad für die sehr hohen bei diesem Vorgang auftretenden Polymerisationsgrade nur näherungsweise abgeschätzt werden konnte, war das Ergebnis nicht ganz befriedigend. Neuerdings verfügen wir aber über ausreichend genaue Eichmessungen durch Ultrazentrifuge^{7,8} und Lichtzerstreuung⁹. Ferner sind inzwischen durch MATHESON und Mitarb.¹⁰ die Absolutwerte der Geschwindigkeitskonstanten für Kettenwachstum und -abbruch bestimmt worden, so daß jetzt die Möglichkeit besteht, den Gesamtverlauf der Polymerisation quantitativ nach reaktionskinetischen Gesichtspunkten zu analysieren.

Hierbei erhebt sich zunächst die grundsätzliche Frage, ob in diesen konzentrierten Systemen Reaktionskinetik in der gleichen Weise be-

² E. TROMMSDORFF, Kolloquium über Hochpolymere, Freiburg 1944.

³ E. TROMMSDORFF, Makromolekulare Chem. **1** (1947).

⁴ R. G. W. NORRISH und R. R. SMITH, Nature [London] **150** (1942) 336.

⁵ G. V. SCHULZ und G. HARBORTH, Makromolekulare Chem. **1** (1947) 106.

⁶ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941) 749.

⁷ G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. **7** (1951) 294.

⁸ G. V. SCHULZ und G. MEYERHOFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 545.

⁹ H.-J. CANTOW und G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge **1** (1954) 365; **2** (1954) 117.

¹⁰ M. S. MATHESON, E. E. AUER, E. B. BEVILACQUA und E. J. HART, J. Amer. chem. Soc. **71** (1949) 497.

trieben werden kann, wie in verdünnten Systemen, d. h. ob die Beziehung zwischen Reaktionsordnung, Geschwindigkeitskonstanten und Konzentration (in Mol/Liter) in hochkonzentrierten Systemen ihren Sinn behalten. WALLING, BRIGGS und MAYO¹¹ schlugen vor, bei der thermischen Polymerisation von Styrol statt der Konzentration die thermodynamische (aus dem Dampfdruck berechnete) Aktivität des Monomeren zu verwenden. Doch ist, wie nachfolgend gezeigt wird, dieses Beispiel nicht ganz überzeugend. Wir werden im II. Abschnitt dieser Arbeit zeigen, daß auch in konzentrierten Lösungen das Einsetzen der Konzentration in die Geschwindigkeitsgleichungen eine weit bessere Näherung liefert, als das Arbeiten mit thermodynamischen Aktivitäten. Man gewinnt hierdurch die Grundlage, um das Ineinandergreifen der reaktionskinetischen Konstanten und der Diffusion genau zu erfassen. Wie im Abschnitt III gezeigt werden wird, kann der gesamte Polymerisationsverlauf quantitativ bzw. im Endstadium (bei Umsätzen über 75%) wenigstens qualitativ auf die Elementarvorgänge zurückgeführt werden.

I. Der Reaktionsverlauf

In Abb. 1 ist der durch Benzoylperoxyd (Bz_2O_2) gestartete Polymerisationsverlauf des Methylmethacrylates dargestellt¹². Die Messung wurde in Dilatometern¹³ unter streng isothermen Bedingungen ausgeführt. Man sieht, daß nach etwa 20% Umsatz ein starker Anstieg der Polymerisationsgeschwindigkeit beginnt. Die Geschwindigkeit geht bei etwa 75% Umsatz durch ein Maximum, hinter dem sie ziemlich rasch — noch bevor der Umsatz vollständig ist — auf den Wert 0 abfällt. Ein Rest, der von der Temperatur, jedoch nicht von der Starterkonzentration abhängt, wird von der Reaktion nicht erfaßt. Eine Meßreihe bei 50°C ergibt dasselbe Bild (vgl. SCHULZ und HARBORTH⁵).

Mißt man den zu verschiedenen Umsätzen gehörenden Polymerisationsgrad, so stellt man einen Anstieg desselben fest, wie Abb. 2 zeigt. Die Messungen wurden in der Weise gemacht, daß das Reaktionsgemisch nach bestimmten Zeiten durch Eintauchen in Aceton-Kohlensäure abgeschreckt, sodann das Polymere ausgefällt und dessen Viskosi-

¹¹ CH. WALLING, E. R. BRIGGS und R. F. MAYO, J. Amer. chem. Soc. 68 (1945) 1145.

¹² Die Messungen sind der früheren Arbeit mit HARBORTH⁵ entnommen.

¹³ Genaueres über die Versuchsbedingungen bei SCHULZ und HARBORTH, Angew. Chem. 59 (1947) 90.

tätszahl bestimmt wurde. Aus dieser ergibt sich der Polymerisationsgrad auf Grund der Eichbestimmungen mit der Ultrazentrifuge^{7,8}. Abb. 2 zeigt, daß der Polymerisationsgrad nach etwa 20% Umsatz gleichzeitig mit der Reaktionsgeschwindigkeit anzusteigen beginnt.

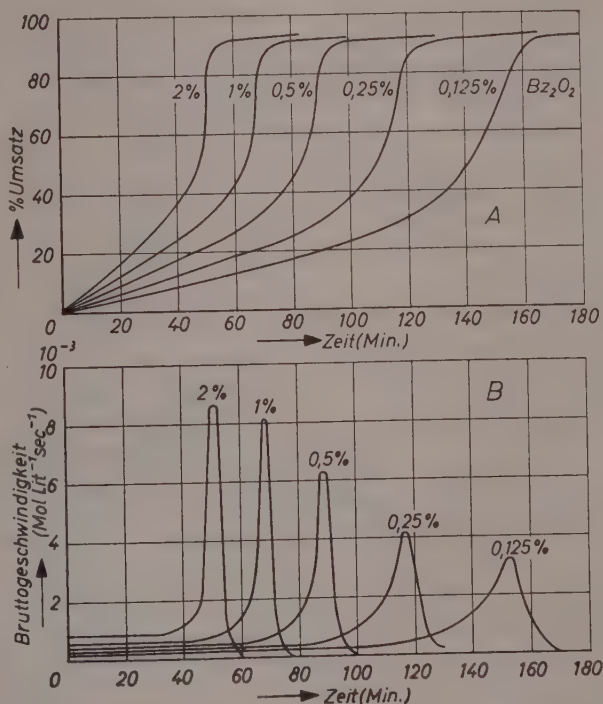


Abb. 1. Zeit-Umsatzkurven (A) und Bruttogeschwindigkeit [$Mol/Lit^{-1}\ sec^{-1}$] in Abhängigkeit von der Zeit (B) bei verschiedenen Zusätzen von Benzoylperoxyd (0,125 bis 2,0%). Polymerisationstemperatur $70^\circ C$.

Da die Erhöhung des Polymerisationsgrades ein Längerwerden der Reaktionsketten anzeigt, ist damit zunächst qualitativ bewiesen, daß Geschwindigkeitserhöhung und Kettenverlängerung symbat gehen. Bei genauerer Betrachtung scheint allerdings die Zunahme des Polymerisationsgrades schwächer als die Geschwindigkeitserhöhung zu sein. Im Abschnitt IIb wird jedoch gezeigt werden, daß hier kein Gegensatz besteht.

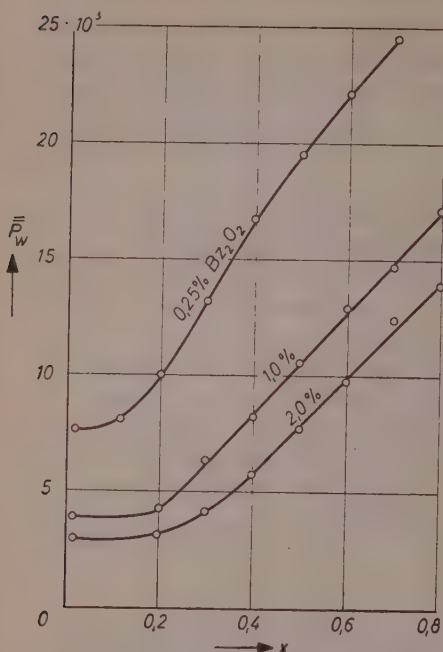


Abb. 2. Anstieg des Polymerisationsgrades während der Polymerisation

In Abb. 3 ist die Geschwindigkeitserhöhung in Abhängigkeit vom Umsatz aufgetragen. Wenn die Annahme, daß das Polymere selbst die Beschleunigung hervorruft, zutrifft, dann sollte man bei dieser Auftragung eine von den Ausgangsbedingungen (z. B. Peroxydzusatz) unabhängige Kurve erhalten. Das ist annähernd, jedoch nicht ganz der Fall. Besonders der Beginn der Beschleunigung hängt von der Initiatorkonzentration ab; derart, daß, wenn letztere gering ist, schon bei geringeren Umsätzen die Beschleunigung einsetzt.

Die einzelnen Stadien dieses Ablaufes werden nachfolgend kinetisch untersucht.

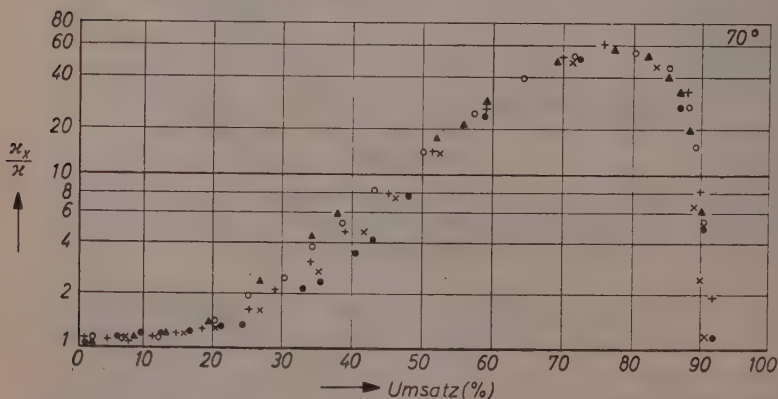


Abb. 3. Geschwindigkeitserhöhung κ_x/κ ¹⁴ in Abhängigkeit vom Umsatz x bei 70°C und Zusatz verschiedener Mengen von Benzoylperoxyd (Δ 0,125%; \circ 0,25%; $+$ 0,5%; \times 1,0%; \bullet 2,0%)

¹⁴ Über die genauere Bedeutung des Faktors κ_x/κ vgl. den nächsten Abschnitt.

II. Formale Kinetik des Polymerisationsprozesses

a) Einfluß von Konzentration und Milieu auf die Zahlenwerte der Geschwindigkeitskonstanten im stationären Teil der Reaktion

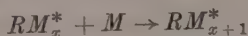
Der hier untersuchte Vorgang spielt sich in einem System ab, das eine vollständige Umwandlung durchläuft. Zu Beginn liegt das reine flüssige Monomere mit einer geringen Menge Initiator vor, nach Abschluß der Reaktion ein fester Stoff aus Makromolekülen, in welchem noch Reste des Monomeren und des Initiators eingeschlossen sind. Will man einen solchen Vorgang reaktionskinetisch untersuchen, so muß zunächst Klarheit über die Frage gewonnen werden, ob es sinnvoll ist, in derart konzentrierten Systemen den Begriff der Reaktionsordnung als Konzentrationsfunktion aufrechtzuerhalten. Man kann die Frage etwas genauer auch so formulieren: Sind die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen unabhängig vom Umsatz (zwischen 0 und 100%), bzw. ändern sie sich nur in dem Maße, wie Reaktionen in Lösung vom Milieu abhängig sind. Dabei ist zu beachten, daß die im Laufe der Polymerisation eintretende Milieuänderung — gemessen an der Kohäsionsenergiedichte, der Dielektrizitätskonstante und ähnlichen Größen — relativ geringfügig ist¹⁵. Die Prüfung dieser Frage kann durchgeführt werden, indem man nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen bestimmt und dann untersucht, ob durch zeitliche Integration der so gewonnenen Gleichungen auch der weitere Reaktionsverlauf bis zu hohen Umsätzen richtig erfaßt wird.

Wir legen zunächst der Untersuchung folgendes Reaktionsschema zugrunde, das den einfachsten Fall einer durch einen Initiator gestarteten Radikalkettenpolymerisation darstellt. In der *Startreaktion* zerfällt der Initiator I in zwei Radikale R , die sich an ein Monomeres M unter Bildung des Radikals RM^* anlagern. Wenn keine Komplikationen eintreten, ist die Startgeschwindigkeit v_{st} durch die Gleichung

$$v_{st} = k_{st} [I] \quad (1)$$

gegeben. In der Konstante k_{st} ist die Zerfallsgeschwindigkeit und die Radikalausbeute (efficiency) enthalten.

Das Kettenwachstum



¹⁵ Über den Einfluß der Viskosität vgl. Abschnitt III.

gehört der Geschwindigkeitsgleichung

$$v_w = - \frac{d[M]}{dt} = k_w c^*[M], \quad (2)$$

wobei c^* die Konzentration aller Kettenradikale unabhängig von ihrer Länge und $[M]$ die Konzentration des Monomeren ist.

Für den *Kettenabbruch* nehmen wir im folgenden Disproportionierung durch Reaktion zwischen zwei wachsenden Polymerketten an. Für die Abbruchgeschwindigkeit v_{ab} gilt dann

$$v_{ab} = k_{ab} c^{*2}. \quad (3)$$

Aus der Stationaritätsbedingung $v_{ab} = v_{st}$ folgt

$$c^{*2} = k_{st} k_{ab}^{-1} [I], \quad (4a)$$

oder wenn man keine Voraussetzung über die Kinetik des Kettenstarts machen will

$$c^{*2} = v_{st} k_{ab}^{-1}. \quad (4b)$$

Schließlich erhalten wir die unmittelbar meßbare *Bruttogeschwindigkeit* $v_{Br} = -d[M]/dt$, indem wir (4a) in (2) einsetzen:

$$\begin{aligned} v_{Br} &= k_w k_{st}^{1/2} k_{ab}^{-1/2} [I]^{1/2} [M] \\ v_{Br} &= \kappa [I]^{1/2} [M]; \quad \kappa = k_w k_{st}^{1/2} k_{ab}^{-1/2} \end{aligned} \quad (5a)$$

bzw. bei Verwendung von (4b)

$$v_{Br} = k_w v_{st}^{1/2} k_{ab}^{-1/2} [M]. \quad (5b)$$

Wenn v_{st} konstant ist, können wir alles vor $[M]$ in eine neue Konstante γ zusammenfassen und erhalten für den Polymerisationsprozeß eine Gleichung 1. Ordnung

$$v_{Br} = - \frac{d[M]}{dt} = \gamma [M] \quad (6a)$$

somit

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = \ln (1-x) = -\gamma t. \quad (6b)$$

Hierbei ist x der umgesetzte Bruchteil und $\gamma = \kappa [I]^{1/2}$. Die Voraussetzung konstanter Startgeschwindigkeit können wir als zutreffend ansehen, da während der Reaktionszeit nur ein kleiner Bruchteil des Initiators verbraucht wird.

Für die Kettenlänge ν gilt

$$v_{Br} = v_{st} \cdot \nu, \quad (7)$$

somit

$$\nu = k_{io} k_{st}^{-1/2} k_{ab}^{-1/2} [I]^{-1/2} [M] \quad (8a)$$

bzw.

$$\nu = k_{io} v_{st}^{-1/2} k_{ab}^{-1/2} [M]. \quad (8b)$$

Der Polymerisationsgrad (Zahrendurchschnitt P_n) hängt wegen der Übertragung am Monomeren mit der Kettenlänge nach der Gleichung

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{\nu} + C_{Mon} \quad (9)$$

zusammen. (C_{Mon} = relative Übertragungskonstante am Monomeren.)

Den Wert der Konstanten κ ermittelt man nach (5a), indem man die Konzentrationen $[I]$ und $[M]$ variiert und die Anfangsgeschwindigkeit mißt. Man erhält dabei die in Tab. 1, Spalte 1 bis 6 zusammengestellten Werte, die auf Grund der in der früheren Arbeit⁵ mitgeteilten Meßwerte zum Teil neu berechnet sind. Wie man sieht, ist κ mit guter Näherung konstant.

Tabelle 1. Berechnung der Konstanten κ nach (5a) bzw. (6) bei zwei Temperaturen ($\kappa \cdot 10^4$ in sec^{-1} ; Konzentrationen in Mol/Liter)

$[M] = 9,2$ bzw. $9,0$			$[I] = 0,041$			Aus Zeitkurve (Abb. 4)		
$[I] \cdot 10^2$	$\kappa (50^\circ)$	$\kappa (70^\circ)$	$[M]$	$\kappa (50^\circ)$	$\kappa (70^\circ)$	$[M]_0$	$\kappa (50^\circ)$	$\kappa (70^\circ)$
0,516	—	5,35	0,92	0,84	4,7	0,92	0,76	3,9
1,03	1,0	5,25	1,74	0,91	5,15	1,74	0,85	4,4
2,07	0,97	5,15	3,47	0,92	5,3	3,47	0,93	5,1
4,13	0,89	5,05	5,20	0,87	5,3	5,2	0,95	5,4
8,26	0,89	5,05	7,55	0,89	5,25			
			9,20	0,91	5,25			
Mittel:	0,96	5,15		0,89	5,15		0,91*	5,0*

* unter Vernachlässigung der Werte bei $[M]_0 = 0,92$.

Als nächstes ist die Frage zu prüfen, ob mit dem so erhaltenen Wert von κ auch der Zeitverlauf, gemäß Gl. (6b), erfaßt werden kann. Zu diesem Zweck sind in Abb. 4 vollständige Zeit-Umsatzkurven entsprechend der 1. Ordnung eingetragen. Man sieht zunächst, daß in den 10- und 20%igen Lösungen die 1. Ordnung streng erfüllt ist. Bei 40%

Monomerkonzentration tritt bereits im späteren Teil eine Krümmung nach unten, entsprechend einer Geschwindigkeitserhöhung, ein, die sich bei steigender Konzentration verstärkt. Man erkennt leicht, daß die Beschleunigung immer dann eintritt, wenn der Polymergehalt des Systems etwa 20% erreicht hat.

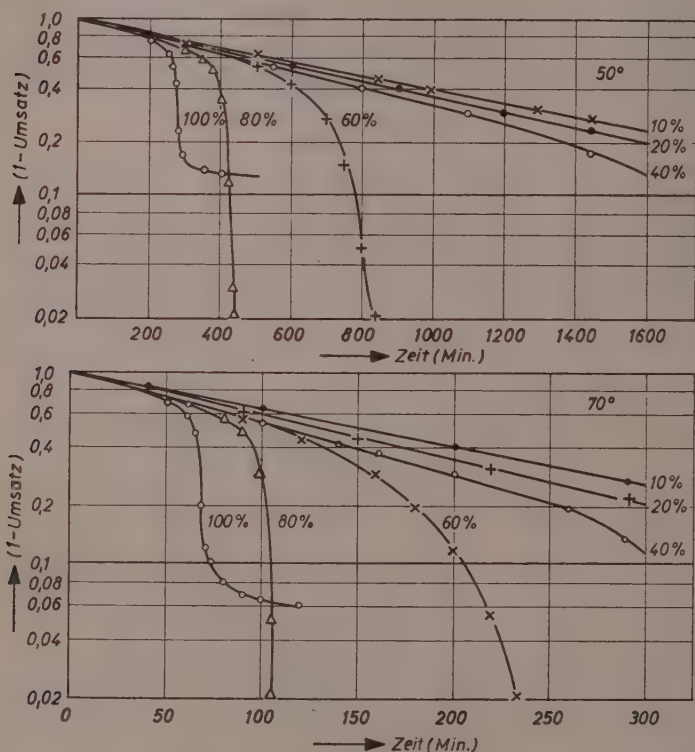


Abb. 4. Zeit-Umsatzkurven bei verschiedener Monomerenkonzentration, nach der 1. Ordnung aufgetragen (zwei Temperaturen; Lösungsmittel: Benzol)

Man kann γ nach (6) bzw. κ nach (5a) aus dem Zeitverlauf der Reaktion (solange die 1. Ordnung bestehen bleibt) ausrechnen und erhält dann die Werte der beiden letzten Spalten von Tab. 1. Man sieht, daß für κ im Mittel derselbe Wert erhalten wird, wie aus den Anfangsgeschwindigkeiten, daß aber beim Vergleich der verschiedenen Konzentrationen ein gewisser Gang übrigbleibt. Bei den höheren

Konzentrationen läßt sich dieser Gang dadurch eliminieren, daß man die Kontraktion des Systems während der Polymerisation (24% pro Formelumsatz) berücksichtigt. Bei den niederen Konzentrationen ist der Gang wahrscheinlich reell und auf dieselbe Ursache zurückzuführen wie beim Polystyrol. Bei diesem ergab sich für die Startgeschwindigkeit an Stelle von (1) die Gleichung¹⁶

$$v_{st} = k_{st} [I] \frac{K[M]}{1 + K[M]}. \quad (10)$$

Man kann K als eine Gleichgewichtskonstante auffassen; doch zeigte MATHESON¹⁷ später, daß sie wahrscheinlich besser durch den sogenannten Käfigeffekt erklärt wird, wobei $K = k_m/k_r$ ist. Die Geschwindigkeitskonstanten k_m bzw. k_r entsprechen der Reaktion der beim Zerfall von I entstandenen Radikale mit einem Monomeren, bzw. mit dem noch eine Zeitlang benachbarten Schwesterradikal. Auf jeden Fall ist dieser Effekt aber beim Methacrylat sehr viel geringer als beim Styrol, so daß er nur dann in Betracht zu ziehen ist, wenn die Monomerkonzentration sehr gering ist.

Im ganzen kann man also sagen, daß es durchaus möglich ist, in konzentrierten Systemen den auf die Konzentrationsänderung bezogenen Begriff der Reaktionsordnung aufrechtzuerhalten. Man könnte denken, daß es korrekter sei, statt der Konzentration die thermodynamisch definierte Aktivität zu verwenden¹¹. Es läßt sich jedoch leicht zeigen, daß das für den vorliegenden Fall nicht durchführbar ist. Polymerisiert man reines Monomeres, so bleibt im Anfangsstadium der Reaktion die Aktivität des Monomeren annähernd konstant, während die Konzentration entsprechend dem Umsatz abnimmt. Wegen des hohen Polymerisationsgrades des entstehenden Polymeren ist bis zu einem Polymerengehalt von 20% in organischen Lösungsmitteln¹⁸ (auch dem Monomeren¹¹) die Dampfdruckerniedrigung fast unmeßbar gering. Wäre in Gl. (5) bzw. (6) an Stelle von $[M]$ die Aktivität zu setzen, so müßte also v_{Br} praktisch unabhängig vom Umsatz sein. In Abb. 5 ist die Bruttogeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Umsatz aufgetragen; man erkennt, daß sie gemäß der Konzentration des Monomeren abnimmt, bis durch das scharfe Einsetzen eines neuen Vorganges die Beschleunigungsperiode beginnt.

¹⁶ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem., Abt. B **39** (1938) 246.

¹⁷ M. S. MATHESON, J. chem. Physics **13** (1945) 584.

¹⁸ C. E. H. BAWN, R. F. J. FREEMANN und A. R. KAMALIDDIN, Trans. Faraday Soc. **46** (1950) 677.

Daß die thermodynamische Theorie hier zu versagen scheint, liegt daran, daß es nicht zulässig ist, sie in der Weise anzuwenden, daß man nur die Aktivität eines einzelnen Reaktionspartners berücksichtigt. Die Grundlage einer thermodynamischen Behandlung der Reaktionskinetik ist die Theorie des Übergangszustandes. Will man diese anwenden, so muß man die Aktivität aller Reaktionspartner einschließlich der Radikale und des Übergangskomplexes berücksichtigen. Das ist aber bisher nur in sehr einfachen Systemen mit einiger Näherung

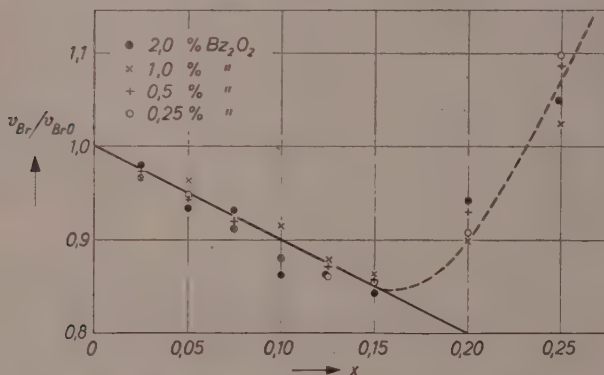


Abb. 5. Anfangsverlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit in unverdünnten Monomeren (isotherm). Die ausgezogene Linie entspricht der Gleichung $v_{Br} = v_{Br0} (1 - x)$

gelingen, und in dem vorliegenden System, wie mir scheint, zur Zeit noch nicht sehr aussichtsreich.

Nach der Stoßtheorie ist der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Konzentration (in Lösung) durch die Abhängigkeit der Zahl der zwischen den Reaktionspartnern erfolgenden Stöße von der Konzentration gegeben. Proportionalität zwischen Stoßzahl und Konzentration wird dann bestehen, wenn in der Umgebung jedes Moleküls (Radikals usw.) das Zahlenverhältnis der Nachbarn im Mittel gleich ihrem Konzentrationsverhältnis im Gesamtsystem ist. Nur bei starken Differenzen der Wechselwirkungsenergie zwischen den verschiedenen Lösungskomponenten verschiebt sich dieses Zahlenverhältnis (und damit auch die Aktivierungsenergie). Die oben mitgeteilten Versuchsergebnisse zeigen, daß in dem vorliegenden System diese Einflüsse keine

ausschlaggebende Rolle spielen. Wir machen daher für das folgende die Annahme, daß die Zahlenwerte der Konstanten k_{st} , k_w , k_{ab} und C_{Mon} näherungsweise unabhängig vom Umsatz sind. Starke Abweichungen von dem durch die Gl. (1) bis (6) bestimmten Reaktionsverlauf sind daher auf zusätzliche Einflüsse, z. B. Diffusionsbehinderung, zurückzuführen.

Die wahrscheinlichsten Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Werte für k_w und k_{ab} sind der Arbeit von MATHESON und Mitarb.¹⁰ entnommen. Diese Autoren bauen auf den Messungen von SCHULZ und Mitarbeitern^{5, 19} auf und sind daher auf Grund der neuen Eichmessungen bezüglich der Molekulargewichte zu korrigieren. Es zeigt sich jedoch, daß hierbei k_w und k_{ab} praktisch unverändert bleiben und nur die Übertragungskonstante des Monomeren C_{Mon} erheblich zu korrigieren ist²⁰.

Tabelle 2. Absolutwerte der Konstanten bei drei Temperaturen
(alles in Mol, Liter, Sekunden)

Temp. °C	k_{st}	k_w	k_{ab}	C_{Mon}	C_{Benzol}
50	$0,89 \cdot 10^{-6}$	267	$0,81 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,36 \cdot 10^{-5}$
70	$11,1 \cdot 10^{-6}$	503	$1,07 \cdot 10^7$	—	—
90	—	905	$1,41 \cdot 10^7$	—	—

b) Zusammenhang zwischen Kettenlänge und Bruttogeschwindigkeit in der Beschleunigungsphase

Eine zusätzliche Prüfung des Prinzips von der Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vom Umsatz ist während der Beschleunigungsperiode für die Startgeschwindigkeit möglich. Wie oben ausgeführt, bleibt die Initiatorkonzentration während der Reaktion praktisch konstant. Wenn ferner k_{st} konstant bleibt, so gilt das auch für v_{st} . Entsprechend Gl. (7) ist dann die Erhöhung der Bruttogeschwindigkeit gleich der Erhöhung der Kettenlänge.

Ein für die späteren Rechnungen brauchbares Maß der Geschwindigkeitserhöhung gewinnen wir in folgender Weise. Aus der beim Um-

¹⁹ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. physik. Chem., Abt. B **51** (1942) 75.

²⁰ G. V. SCHULZ, G. HENRICI und S. OLIVÉ, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. (1956) im Druck.

satz x gemessenen Bruttogeschwindigkeit $v_{Br}(x)$ können wir nach (6a) formal eine „Geschwindigkeitskonstante“

$$\gamma_x = \frac{v_{Br}(x)}{[M]_0 (1-x)}$$

ausrechnen, die während der Beschleunigungsperiode anwächst. Andererseits gilt für die Anfangsgeschwindigkeit $v_{Br}(0)$

$$\gamma_0 = v_{Br}(0)/[M]_0.$$

Ein Maß für die Geschwindigkeitserhöhung ist somit

$$\frac{\gamma_x}{\gamma_0} = \frac{v_{Br}(x)}{(1-x) v_{Br}(0)}, \quad (11)$$

welches wegen

$$\frac{\gamma_x}{\gamma_0} = \frac{\kappa_x}{\kappa} \quad (12)$$

auf die elementaren Konstanten bezogen werden kann, da wegen (5a) und (6a)

$$\kappa = k_w k_{st}^{1/2} k_{ab}^{-1/2} \quad (13)$$

ist. Wenn nun v_{st} während der ganzen Reaktion konstant ist, so gilt $v_{Br}(x)/v_{Br}(0) = v_x/v_0$ und somit

$$\frac{\kappa_x}{\kappa} = \frac{v_x}{(1-x) v_0}. \quad (14)$$

Gl. (14) läßt sich in folgender Weise experimentell prüfen.

Wie Abb. 2 zeigt, beginnt im Moment des Anstiegs der Bruttogeschwindigkeit auch ein Anwachsen des Polymerisationsgrades. Dieser ist jedoch aus zwei Gründen dem Anwachsen der Bruttogeschwindigkeit nicht proportional: Einmal wächst wegen der Übertragungsreaktion am Monomeren die reaktionskinetische Kettenlänge stärker als der Polymerisationsgrad; dieser Effekt wird mit Hilfe von Gl. (9) eliminiert.

Ferner messen wir, wenn die Reaktion bis zum Umsatz x fortgeschritten ist, nicht den bei diesem Umsatz produzierten „momentanen“ Zahlendurchschnitt $\bar{P}_n(x)$, sondern den *Gewichtsdurchschnitt* aller zwischen dem Umsatz 0 und x produzierten Polymerisationsgrade $\bar{P}_w(x)$, der sich viel langsamer als $\bar{P}_n(x)$ ändert. Um nun $\bar{P}_n(x)$ aus

$\bar{P}_w(x)$ auszurechnen, machen wir die nachprüfbare Annahme, daß der momentane Polymerisationsgrad mit dem Umsatz entsprechend

$$\bar{P}_n(x) = \bar{P}_n(o) e^{kx} \quad (15a)$$

bzw.

$$\bar{P}_w(x) = \bar{P}_w(o) e^{kx} \quad (15b)$$

zunimmt, wobei

$$\bar{P}_w(x) = \bar{P}_n(x) (U + 1) \quad (16)$$

ist. Die Uneinheitlichkeit U des momentanen Polymerisationsgrades sei während des ganzen Prozesses konstant gleich 0,9²⁰. Für den Gesamtpolymerisationsgrad ergibt sich aus der Mittelwertbildung des Gewichtschnitts

$$\bar{P}_w(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \bar{P}_w(x) dx,$$

und nach Einsetzen von (15) und (16)

$$\bar{P}_w(x) = \bar{P}_n(o) \frac{e^{kx} - 1}{kx} (U + 1). \quad (17)$$

Der Exponent k wird für jeden Versuch aus dem Gang von $\bar{P}_w(x)$ mit x ermittelt. Da $\bar{P}_n(o)$ unmittelbar gemessen wird, ergibt sich dann durch Einsetzen von k in (15a) $\bar{P}_n(x)$ und daraus nach (9) die Kettenlänge. In Tab. 3 ist diese Rechnung für vier Reaktionsabläufe durchgeführt. Hierbei wurden die viscosimetrisch bestimmten Polymerisationsgrade der Arbeit von SCHULZ und HARBORTH⁵ auf Grund der neueren Eichmessungen mit der Ultrazentrifuge korrigiert. Eine gewisse Unsicherheit entsteht durch die zur Zeit noch schwer exakt faßbare Uneinheitlichkeit U . Ein Teil dieser Unsicherheit wird allerdings dadurch beseitigt, daß nur das Verhältnis v_x/v_0 in die Rechnung eingeht.

Man erkennt nun aus einem Vergleich der beiden letzten Spalten in Tab. 3, daß die Verlängerung der Reaktionsketten mit befriedigender Näherung gleich der Erhöhung der Bruttogeschwindigkeit ist. Eine bessere Übereinstimmung kann auf Grund des bisherigen experimentellen Materials nicht erwartet werden. Wir dürfen aus dem Ergebnis den Schluß ziehen, daß während der Beschleunigungsperiode die Startgeschwindigkeit annähernd konstant bleibt. Die Beschleunigung kann demnach nur durch Veränderung des Verhältnisses der Wachstums- zur Abbruchreaktion verursacht sein.

Tabelle 3. Verlängerung der Reaktionsketten im Vergleich zur Erhöhung der Bruttogeschwindigkeit bei der durch Benzoylperoxyd gestarteten Polymerisation von Methylmethacrylat in Substanz

Umsatz x	$\bar{P}_w(x)$ gemessen	$\bar{P}_w(x)$ nach (17)	$\bar{P}_n(x)$ nach (15a)	v_x nach (9)	$\frac{v_x}{v_0(1-x)}$	$\frac{\eta_x}{\eta_0}$ nach (11)
50 °C; 0,25% Bz_2O_2 ; $\bar{P}_w(o) = 14400$; $\bar{P}_n(o) = 7600$; $v_0 = 8250$; $k = 3,2$						
0,3	25000	24000	19200	23700	4,1	5,0
0,4	31800	28700	26200	35500	7,2	10,4
0,5	36900	34800	35100	54000	13	21
0,6	41800	42100	49000	96000	29	40
0,7	46200	51800	66500	199000	81	70
50 °C; 1,0% Bz_2O_2 ; $\bar{P}_w(o) = 7400$; $\bar{P}_n(o) = 3900$; $v_0 = 4150$; $k = 3,3$						
0,3	12000	12400	10500	11700	4,3	4,0
0,4	15600	16000	16600	19900	8,5	10,0
0,5	20000	19000	20300	25500	13	22
0,6	24400	23000	28000	38900	25	40
0,7	27800	28700	38800	63500	55	80
50 °C; 2,0% Bz_2O_2 ; $\bar{P}_w(o) = 5600$; $\bar{P}_n(o) = 2950$; $v_0 = 3040$; $k = 3,3$						
0,3	7800	9400	7900	8600	4,0	3,6
0,4	10900	11600	11000	12400	6,8	10,0
0,5	14700	15300	15400	18200	12	19,5
0,6	18400	17600	21100	26800	21	41
0,7	23500	22100	29400	41700	46	67
70 °C; 0,25% Bz_2O_2 ; $\bar{P}_w(o) = 5600$; $\bar{P}_n(o) = 2950$; $v_0 = 3040$; $k = 2,7$						
0,3	6800	8600	6650	7100	3,3	2,3
0,4	9900	10100	8700	9500	5,2	6,5
0,5	12200	12000	11600	13100	8,6	13
0,6	14500	14100	14900	17500	15	24
0,7	17300	17100	19600	24300	27	48
0,8	20000	20000	25500	34200	61	55

c) Die Reaktionshemmung bei hohen Umsätzen

Wie aus Abb. 1 und 3 hervorgeht, bleibt die Reaktion bei einem bestimmten Umsatz unterhalb von 100% stehen. Dieser Grenzumsatz ist unabhängig von der Initiatorkonzentration, jedoch stark abhängig von der Polymerisationstemperatur. In Abb. 6 ist der Grenzumsatz in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Man sieht, daß die Beziehung etwa linear ist, woraus sich ergibt, daß bei 94 °C der Grenzumsatz bei 100% liegt, also die Polymerisation vollständig ist.

Die Kurve legt die Auffassung nahe, daß diese Erscheinung mit der glasigen Erstarrung des Polymethacrylats eng verknüpft ist. 94°C . die Temperatur, bei welcher der Umsatz vollständig ist, ist ziemlich genau die Einfriertemperatur des Plexiglasses. Sie wird durch Zusatz des Monomeren, das als Weichmacher wirkt, herabgesetzt. Der Grenzumsatz bei einer bestimmten Temperatur entspricht somit der Weichmachermenge, welche die Einfriertemperatur gerade auf die Polymerisationstemperatur herabsetzt. Man kann das Monomere auch durch ein indifferentes Lösungsmittel, z. B. Benzol, ersetzen. Bei 20% Benzolzusatz tritt vollständige Polymerisation ein (vgl. Abb. 4), da die Einfriertemperatur jetzt unter der Polymerisationstemperatur liegt.

Schon bevor die glasige Erstarrung einsetzt, wird die Polymerisationsgeschwindigkeit vermindert; diese läuft daher durch ein ausgeprägtes Maximum. Die Lage des Maximums ist in Abb. 6 in der unteren Kurve aufgetragen. Die beiden Kurven laufen annähernd parallel. Daraus ergibt sich ein enger Zusammenhang zwischen den beiden Effekten, auf den im Abschnitt III d näher eingegangen wird.

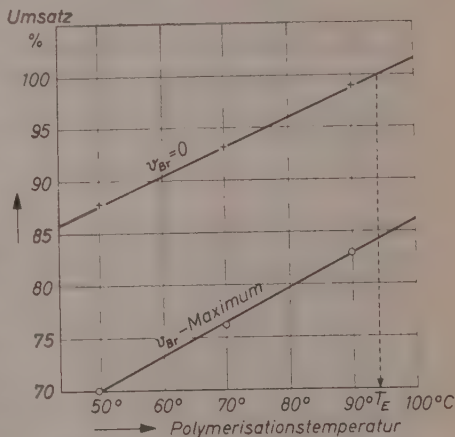


Abb. 6. Grenzumsatz (obere Kurve) und Lage des Geschwindigkeitsmaximums (untere Kurve) in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur

III. Analyse der Elementarvorgänge

a) Allgemeine Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstanten

Eine bimolekulare Reaktion, die vollständig diffusionskontrolliert ist, reagiert mit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante²¹ 2. Ordnung

$$k_D = 8 \cdot 10^{-3} \pi N_L v_{12} D. \quad (18)$$

²¹ Vgl. die voranstehende Arbeit: G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge, 8 (1956) 284.

(N_L = LOSCHMIDTSche Zahl, r_{12} = Reaktionsabstand, D = Diffusionskonstante.)

Für organische Moleküle oder Radikale ergeben sich hierfür die angenäherten Zahlenwerte

$$k_D = 0,76 \cdot 10^{15} D \quad \text{bzw.} \quad D = 1,3 \cdot 10^{-15} k_D. \quad (19)$$

Ist die normale Geschwindigkeitskonstante k_{II} der betreffenden Reaktion von gleicher Größenordnung wie k_D , so findet man eine experimentelle Geschwindigkeitskonstante k_{II}^* , welche mit k_D und k_{II} in der Beziehung

$$k_{II}^* = k_D (1 - e^{-k_{II}/k_D}) \quad (20)$$

steht. Dieser Zusammenhang ist in der vorangegangenen Arbeit²¹ abgeleitet und kurvenmäßig dargestellt worden.

An Hand der Tab. 2 und Gl. (19) können wir abschätzen, welche Teilvorgänge des Polymerisationsprozesses in den Bereich der Diffusionskontrolle geraten können.

Die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums liegt in der Größenordnung 10^2 bis 10^3 . Der Diffusionskoeffizient müßte demnach nach (19) kleiner als 10^{-12} sein, um den Wachstumsprozeß zu beeinflussen. Nun läßt sich zwar zeigen, daß im Spätstadium der Reaktion die Diffusion der Kettenradikale praktisch zum Stillstand kommt. Jedoch der andere Reaktionspartner, das Monomere, hat, wie die Arbeiten von LONG und Mitarbeitern²² zeigen, auch in Konzentrationen von weniger als 10% noch Diffusionskoeffizienten in der Größenordnung 10^{-9} ; das ist um drei Größenordnungen zu hoch, um der Diffusion einen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu erlauben.

Die Geschwindigkeitskonstante des Kettenabbruchs liegt in der Größenordnung 10^7 , somit muß nach (19) $D < 10^{-8}$ sein, damit Diffusionskontrolle eintritt. Makromoleküle und damit Kettenradikale, wie sie bei den hier untersuchten Prozessen vorkommen, haben in reinen Lösungsmitteln Diffusionskoeffizienten²³ der Größenordnung 10^{-7} . Wenn durch die wachsende Zähigkeit des Reaktionsgemisches D um eine Größenordnung abfällt, muß daher bereits Diffusionskontrolle eintreten.

²² F. A. LONG und R. J. KOKES, J. Amer. chem. Soc. **75** (1953) 2232; und L. J. THOMPSON, J. Polymer. Sci. **14** (1954) 321.

²³ Vgl. G. V. SCHULZ und G. MEYERHOFF, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 904.

Die Startgeschwindigkeit setzt sich aus zwei Teilreaktionen zusammen: Dem unimolekularen Zerfall des Initiators in zwei Radikale und die nachfolgende Reaktion eines Radikals mit einem Monomeren. Der erste Schritt ist prinzipiell unabhängig von der Diffusion und für den zweiten gilt das gleiche wie für die Wachstumsreaktion.

Dieser größenordnungsmäßige Überschlag zeigt, daß Veränderungen der Bruttogeschwindigkeitskonstante z [nach Gl. (5a)], sofern sie durch Diffusionsbehinderung verursacht sind, nur durch die Verminderung der Abbruchgeschwindigkeit zustandekommen können.

Betrachtet man den Diffusionsprozess, der die beiden Radikale zusammenführt, etwas eingehender, so erkennt man, daß sich der normalen thermischen Diffusion noch ein zweiter Vorgang überlagert, dessen Einfluß bei hohen Umsätzen ausschlaggebend wird. Die Kettenradikale werden bei Fortschreiten der Polymerisation schließlich praktisch unbeweglich, so daß die Geschwindigkeit der Abbruchreaktion nach 0, somit die Bruttogeschwindigkeit nach ∞ gehen müßte, was aber nicht der Fall ist. In diesem Stadium der Reaktion bewegt sich das radikalische Kettenende jedoch durch den Wachstumsprozeß selbst vorwärts, eine Bewegung, der man ohne Schwierigkeit einen „Reaktionsdiffusionskoeffizienten“ D_R zuordnen kann. Das geschieht in folgender Weise.

Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Kette, d. h. die Zahl der pro Sekunde an eine Kette angelagerten Monomermoleküle ist bei Beachtung von

$$c^* = v_{el} \cdot \tau. \quad (21)$$

(τ = mittlere Wachstumsdauer einer Kette), gemäß (2) und (8b)

$$\frac{v}{\tau} = k_w [M]_0 (1 - x). \quad (22)$$

Die Anlagerung geschieht wegen der Steifheit der Kette nicht nach allen Richtungen mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Auf Grund des Modells vom statistischen Knäuel von W. KUHN berücksichtigt man dieses, indem man annimmt, daß s Wachstumsschritte in gleicher Richtung erfolgen und dann die nächsten s Schritte in einer beliebigen neuen Richtung u. s. f. Nach der Zeit t hat sich eine Kette aus

$$P^* = vt/\tau$$

Monomereinheiten gebildet. Die Entfernung ihres Endpunkts vom festliegenden Ausgangsort in einer beliebigen Richtung ist nach KUHN

$$\bar{\xi}^2 = A^2 N,$$

wobei $A = b \cdot s$ und $N = P^*/s$ ist. (b = Länge einer Monomeren-einheit in einer Kette = 2,5 Å). Somit ist

$$\bar{\xi}^2 = \left(\frac{A}{s}\right)^2 \frac{s \nu}{\tau} = b^2 s \frac{\nu}{\tau} t$$

und bei Verwendung von (22)

$$\bar{\xi}^2 = b^2 s k_w [M]_0 (1-x) \cdot t.$$

Zwischen mittlerem Verschiebungsquadrat und Diffusionskoeffizient besteht die allgemeine Gleichung

$$\bar{\xi}^2 = 2 D t.$$

Koeffizientenvergleich ergibt für den Reaktionsdiffusionskoeffizienten

$$D_R = \frac{1}{2} b^2 s [M]_0 k_w (1-x). \quad (23)$$

Nach Messungen der Lichtstreuung^{24, 25} und der Viskosität²³ ist $s \approx 10$. Die Röntgenographie ergibt $b = 2,5 \cdot 10^{-8}$ cm. Diese Zahlenwerte in (23) eingesetzt ergeben

$$D_R = 2,85 \cdot 10^{-14} k_w (1-x).$$

Berücksichtigen wir ferner die k_w -Werte aus Tab. 2, so ergibt sich

$$\begin{array}{ll} \text{für } 50^\circ\text{C} & D_R = 0,76 \cdot 10^{-11} (1-x) \\ \text{für } 70^\circ\text{C} & D_R = 1,44 \cdot 10^{-11} (1-x) \\ \text{für } 90^\circ\text{C} & D_R = 2,70 \cdot 10^{-11} (1-x). \end{array} \quad (24)$$

Während der diffusionskontrollierten Periode der Polymerisation werden also die radikalischen Kettenenden durch zwei unabhängige „Diffusionsprozesse“ zusammengeführt, denen der gemeinsame Diffusionskoeffizient

$$\bar{D} = D_{th} + D_R \quad (25)$$

entspricht (D_{th} = thermischer Diffusionskoeffizient). Somit ergibt sich für die scheinbare Konstante des Kettenabbruchs nach (20)

$$k_{ab}^* = k_{\bar{D}} (1 - e^{-k_{ab}/k_{\bar{D}}}). \quad (26)$$

²⁴ H.-J. CANTOW und G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge 2 (1954) 117.

²⁵ H.-J. CANTOW und O. BODMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge 3 (1955) 65. Es ist anzunehmen, daß die Knäuelungsdimensionen der Fadenmoleküle in konzentrierten Lösungen und selbst im Glas nicht wesentlich anders sind als in verdünnter Lösung.

Zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten gehen wir von Gl. (5a) aus. Die ungestörte Reaktion würde gemäß

$$v_{Br}^{ideal} = \kappa [I]^{\frac{1}{2}} [M]_0 (1-x),$$

$$v_{Br}^{ideal} = v_{Br}(0) \cdot (1-x)$$

verlaufen, wobei $v_{Br}(0)$ die Anfangsgeschwindigkeit ist. Da jedoch κ nicht konstant ist, sondern nach dem Umsatz x den Wert κ_x angenommen hat, ist zu dieser Zeit die Bruttogeschwindigkeit

$$v_{Br}(x) = \kappa_x [I]^{\frac{1}{2}} [M]_0 (1-x).$$

Daher ist

$$\kappa_x / \kappa = v_{Br}(x) / v_{Br}^{ideal},$$

oder

$$\frac{\kappa_x}{\kappa} = \frac{v_{Br}(x)}{v_{Br}(0) (1-x)}. \quad (27)$$

Auf Grund der oben durchgeführten Überlegungen sind k_w und k_{st} nicht diffusionsbehindert. Wir können sie daher in erster Näherung als unabhängig vom Umsatz ansehen. Das Anwachsen von κ_x (vgl. Abb. 3) kann unter dieser Voraussetzung nur durch die Abnahme von k_{ab} verursacht sein. Unter Berücksichtigung von (5a) erhalten wir dann

$$\left(\frac{\kappa_x}{\kappa}\right)^2 = \frac{k_{ab}}{k_{ab}^*}. \quad (28)$$

Um aus k_{ab}/k_{ab}^* nach Gl. (26) k_{ab}/k_D und unter Verwendung der k_{ab} -Werte aus Tab. 2 auch k_D bequemer berechnen zu können, ist in Abb. 7 k_{ab}/k_D als Funktion von k_{ab}/k_{ab}^* aufgetragen. Ist $k_{ab}/k_{ab}^* > 4$, so kann man ohne wesentlichen Fehler

$$\frac{k_{ab}}{k_{ab}^*} = \frac{k_{ab}}{k_D}$$

setzen, wie aus der Annäherung der Kurve an die gestrichelte Diagonale hervorgeht.

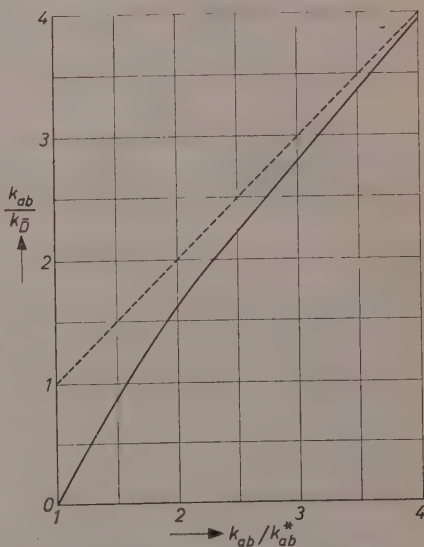


Abb. 7. Kurve zur Berechnung von k_D aus k_{ab}^* nach (26)

b) Ausrechnung der Diffusionskoeffizienten

In Tab. 4 ist die Ausrechnung des Diffusionskoeffizienten nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren an einem Beispiel durchgeführt. Hierbei ist x_x/x unmittelbar aus den Versuchen entnommen, wie sie z. B. in Abb. 3 dargestellt sind. Die Ausrechnung von D_R nach (24) enthält keine willkürlichen Zahlenwerte, da k_w bekannt ist. Das Rechenergebnis liefert D_{th} in Abhängigkeit vom Umsatz x .

Tabelle 4. Beispiel für die Ausrechnung der Diffusionskoeffizienten \bar{D} , D_R und D_{th} aus einem Reaktionsverlauf (0,25%) Benzoylperoxyd, 70° ($k_{ab} = 1,07 \cdot 10^7$) $\bar{D} = 1,3 \cdot 10^{-15} k_D$

x	x_x/x exper.	k_{ab}/k_{ab}^* nach (28)	k_{ab}/k_D n. Abb. 7	\bar{D} Tab. 2 Gl. (19)	D_R Gl. (24)	D_{th} Gl. (25)
0,2	1,4	1,96	1,54	$0,90 \cdot 10^{-8}$	—	$0,90 \cdot 10^{-8}$
0,3	2,6	6,78	6,78	$2,06 \cdot 10^{-9}$	$10,1 \cdot 10^{-12}$	$2,06 \cdot 10^{-9}$
0,4	5,8	33,6	33,6	$4,15 \cdot 10^{-10}$	$8,6 \cdot 10^{-12}$	$4,06 \cdot 10^{-10}$
0,5	14	196	196	$7,10 \cdot 10^{-11}$	$7,2 \cdot 10^{-12}$	$6,28 \cdot 10^{-11}$
0,6	30	900	900	$1,55 \cdot 10^{-11}$	$5,75 \cdot 10^{-12}$	$0,97 \cdot 10^{-11}$
0,7	50	2500	2500	$5,55 \cdot 10^{-12}$	$4,31 \cdot 10^{-12}$	$1,19 \cdot 10^{-12}$
0,8	60	3600	3600	$3,85 \cdot 10^{-12}$	$2,88 \cdot 10^{-12}$	$0,98 \cdot 10^{-12}$

In Abb. 8 sind für 5 Reaktionsabläufe die berechneten thermischen Diffusionskoeffizienten logarithmisch gegen den Umsatz aufgetragen. Aus der Linearität der Kurven ergibt sich die empirische Beziehung

$$\log D_{th} = \log D_0 - \alpha x, \quad (29)$$

wobei D_0 der Diffusionskoeffizient im reinen Monomeren sein sollte. Leider existieren keine direkten Messungen der Diffusion von Polymethacrylat in seinem Monomeren. Man kann aber zu einem ungefähren Vergleich die Messung des Diffusionskoeffizienten von Polymethacrylat in Aceton von MEYERHOFF u. SCHULZ^{23, 26} verwenden. Um diese auf Methacrylat als Lösungsmittel umzurechnen, geht man von der EINSTEINSchen Gleichung

$$D_0 = \frac{RT}{f} \quad (30)$$

²⁶ G. MEYERHOFF und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. 7 (1952) 294.

us, wobei der molekulare Reibungsfaktor f der Viskosität des Lösungsmittels proportional ist²⁷. Bezeichnet man den Diffusionskoeffizienten in Monomeren bei der Temperatur T mit D_M^T , in Aceton bei 20° mit

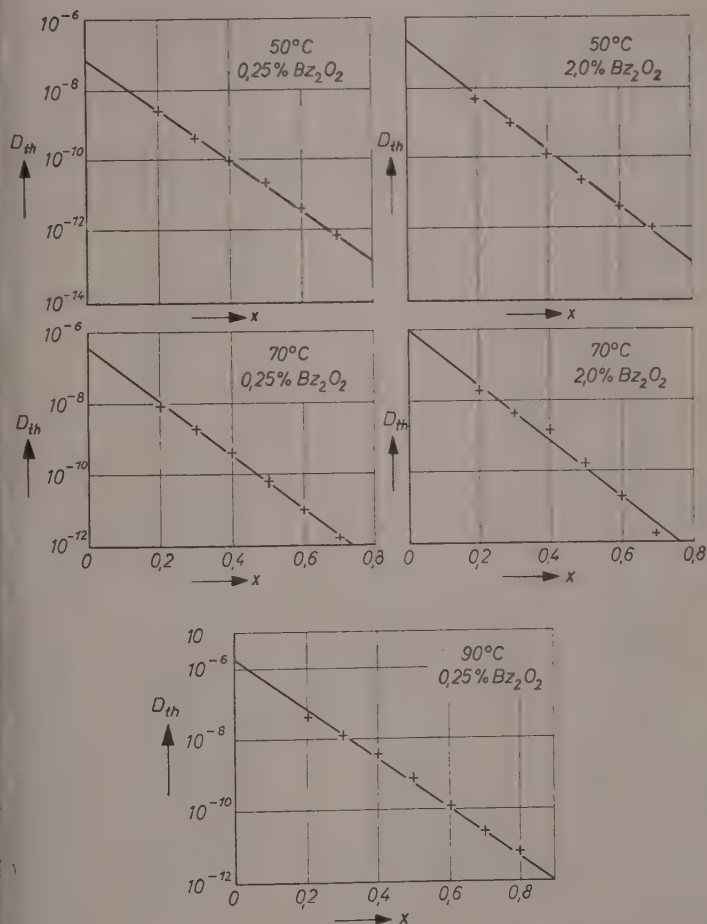


Abb. 8. Aus dem Reaktionsverlauf berechnete thermische Diffusionskonstanten für 5 Reaktionsabläufe bei 3 Temperaturen

²⁷ Vgl. z. B. J. HENGSTENBERG und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. 2 (1948) 5.

D_{Ac}^{20} und entsprechend die Viskositäten des reinen Monomeren mit η_M^T , so ist unter Verwendung von (30)

$$D_M^T = D_{Ac}^{20} \frac{T \eta_{Ac}^{20}}{293 \eta_M^T} \quad (30)$$

Der Vergleich ist in Tab. 5 durchgeführt, in welcher auch die aus den Polymerisationsversuchen nach (29) erhaltenen Werte für D_0 und α aufgeführt sind.

Tabelle 5. Vergleich der aus den Polymerisationsversuchen ermittelten Diffusionskoeffizienten D_0 mit direkt gemessenen Werten ($\eta_{Ac}^{20} = 0,322$ cp)

Versuchsbedingungen $T(^{\circ}\text{C})$ % Bz_2O_2		$D_0 \cdot 10^7$ aus $P_n(\alpha)$ Polymeri- α exper. sation			D_{Ac}^{20} $\cdot 10^7$ exper.	η_M^T in cp	$D_M^T \cdot 10^7$ nach (30)
50°	0,25	7600	0,63	7,1	3,0	0,41	2,6
50°	2,0	2950	2,3	8,1	5,5	0,41	4,7
70°	0,25	2950	4,0	7,6	5,5	0,325	6,4
70°	2,0	1050	10	8,0	9,5	0,325	11,0
90°	0,25	ca. 1100	15	7,1	9,2	0,27	12,5

Ein Vergleich der vierten mit der letzten Spalte zeigt, daß die Größenordnung und zum Teil auch der Zahlenwert auffallend gut getroffen ist. Man kann daraus schließen, daß die aus den Polymerisationsversuchen berechneten Diffusionskoeffizienten weit mehr als nur formale Bedeutung besitzen. Allerdings kann man nicht ohne weiteres annehmen, daß die für die konzentrierten Gele berechneten D_{th} -Werte für die Diffusion des Schwerpunktes des ganzen Makromoleküls gelten. Damit zwei radikalische Fadenenden zusammen treffen, brauchen nämlich nur Teile des Fadens zu diffundieren. Das ergibt sich aus zwei weiteren Befunden. Wie ein Vergleich mit früheren Versuchen des Verfassers mit BLASCHKE²⁸ zeigt, nimmt die Viskosität des polymerisierenden Systems außerordentlich viel stärker zu als die Diffusionskonstanten abnehmen; z. B. steigt die Viskosität bis zum Beginn der Beschleunigung um 5 bis 6 Größenordnungen an, während der Diffusionskoeffizient nur um knapp zwei Größenordnungen abnimmt. Das weist darauf hin, daß der für den Kettenabbruch maßgebende Diffusionsprozeß sich an immer kleineren

²⁸ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **74** (1941) 749.

Molekülteilen abspielt. Ferner ergibt sich (vgl. den nächsten Abschnitt), daß die Radikalkonzentration laufend zunimmt, so daß während der Beschleunigungsperiode eine größere und dauernd zunehmende Anzahl radikalischer Kettenenden im Raum eines einzigen Molekülknäuels liegen.

In Abb. 9 sind die 5 Reaktionsabläufe, deren Diffusionskoeffizienten in Abb. 8 dargestellt sind, aufgetragen, wobei die Punkte den Versuchswerten entsprechen und die Kurven aus den \bar{D} -Werten zurückberechnet sind. Man sieht, daß die Übereinstimmung sehr gut ist. Deutlich kommt auch zum Ausdruck, daß die Beschleunigung um so später beginnt, je mehr Peroxyd zugesetzt wird. Das liegt daran, daß

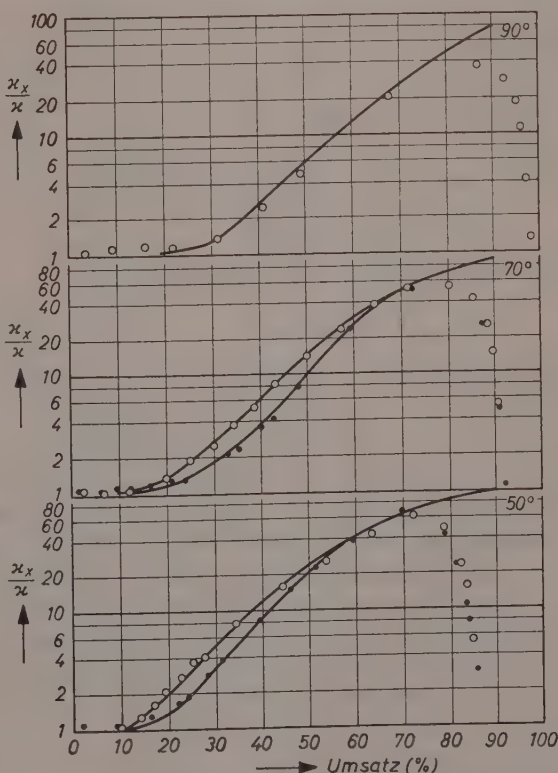


Abb. 9. Berechneter Polymerisationsverlauf (Kurven) und gemessene Werte (Punkte) $\circ = 0,25\%$ Bz_2O_2 ; $\bullet = 2,0\%$ Bz_2O_2

mit wachsendem Bz_2O_2 -Gehalt kleinere Moleküle mit höheren Diffusionskoeffizienten gebildet werden. Übrigens kommt man zu nur wenig veränderten Kurven, wenn man für D_0 die aus direkten Diffusionsversuchen berechneten Werte (vgl. Tab. 4, letzte Spalte) einsetzt.

c) Lebensdauer einer Polymerisationskette; Stationaritätsbedingung

Die ungefähre Konstanz der Startgeschwindigkeit v_{st} ist im Abschnitt IIb nachgewiesen worden. Bei den weiteren Rechnungen ist ferner die Konstanz von k_w vorausgesetzt worden. Wir wollen zunächst unter dieser Voraussetzung die Lebensdauer τ einer Polymerisationskette berechnen.

Allgemein gilt

$$c^* = \dot{v}_{st} \cdot \tau$$

Setzt man darin Gl. (7) ein, so ergibt sich

$$\tau = \frac{c^* v}{v_{Br} c^*} = \frac{c^* v}{k_w c^* [M]_0 (1-x)}$$

$$\tau = \frac{v_0}{k_w [M]_0 (1-x)} \cdot \frac{v}{v_0}$$

Für v_0 gilt (8a) mit $[M] = [M]_0$, somit erhält man

$$\tau = (k_{st} [I] k_{ab})^{-1/2} \frac{v}{v_0 (1-x)},$$

und nach Berücksichtigung von (14) schließlich

$$\tau = (k_{st} \cdot k_{ab} [I])^{-1/2} \frac{x_w}{x} \quad (32)$$

Die so aus den Versuchen nach (32) berechneten Lebensdauern sind in Abb. 10 dargestellt. Man sieht, daß unter den hier angewandten Bedingungen Lebensdauern bis zu einigen Minuten auftreten müssen. Man kann die Zahlenwerte nachprüfen, indem man den Initiator photochemisch zersetzt und intermittierende Belichtung anwendet. Leider existieren keine Versuche, die man direkt mit den hier beschriebenen vergleichen kann. Daß die Größenordnung richtig ist, geht aus Arbeiten von FUJII²⁹ und MELVILLE³⁰ hervor. Es ist beabsichtigt, solche Versuche im hiesigen Institut durchzuführen.

²⁹ SABURS FUJII, Bull. chem. Soc. Japan **27** (1954) 216.

³⁰ H. W. MELVILLE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) im Druck.

Noch eine andere Voraussetzung der hier angewandten Auswertungsmethode bedarf der Kontrolle. Wir haben auch im beschleunigten Teil des Reaktionsablaufes die Stationaritätsbedingung $v_{st} = v_{ab}$ als gültig angenommen. Explizit geschrieben lautet sie

$$\frac{dc^*}{dt} = v_{st} - v_{ab} = 0. \quad (33)$$

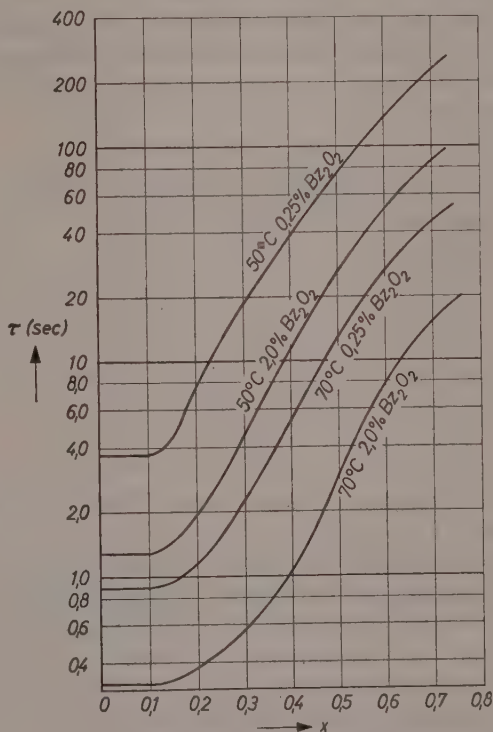


Abb. 10. Lebensdauer nach Gleichung (32)

In der Beschleunigungsperiode ist dc^*/dt jedoch sicher nicht gleich 0. Trotzdem wird man wenigstens näherungsweise mit Gl. (33) arbeiten können wenn die Bedingung

$$\frac{dc^*}{dt} \ll v_{st} \quad (34)$$

erhalten bleibt. Wir können diese Bedingung nachprüfen, indem wir für die Periode maximaler Geschwindigkeitserhöhung (bei etwa 60%

Umsatz) unter Verwendung von Gl. (2) dc^*/dt ausrechnen und direkt mit v_{st} vergleichen. Wir erhalten dann

$$\frac{dc^*}{dt} = \frac{dv_{Br}}{dt} \frac{1}{k_w [M]} \quad (35)$$

Die Geschwindigkeitszunahme erhalten wir direkt aus den Kurven der Abb. 1. Das Ergebnis ist in Tab. 6 dargestellt. Man sieht, daß die Startgeschwindigkeit in allen Fällen um etwa 2 Größenordnungen schneller ist als die Zunahme von c^* . Dadurch ist die Anwendung der Stationaritätsbedingung während des ganzen Reaktionsverlaufes nachträglich gerechtfertigt.

Tabelle 6. Prüfung der Stationaritätsbedingung; Gl. (34)

Polymerisationsbedingungen		dv_{Br}/dt bei $x = 0,6$	dc^*/dt nach (35)	v_{st}
° C	% Bz_2O_2			
50	0,25	$2,5 \cdot 10^{-7}$	$2,55 \cdot 10^{-10}$	$92 \cdot 10^{-10}$
50	2,0	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$74 \cdot 10^{-9}$
70	0,25	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$114 \cdot 10^{-9}$
70	2,0	$0,67 \cdot 10^{-5}$	$0,36 \cdot 10^{-8}$	$91,5 \cdot 10^{-8}$

d) Der Endverlauf der Reaktion

Die bisherigen Überlegungen haben uns ein volles Verständnis des Reaktionsablaufes bis zu einem Umsatz von 70–75 % gegeben, so daß nur noch das starke Abfallen der Geschwindigkeit nach ihrem Maximum zu erklären bleibt. Es ist keineswegs selbstverständlich, daß bereits bei einem Umsatz von $\frac{3}{4}$ der eingesetzten Menge die Beschleunigung aufhört und die Geschwindigkeit abfällt. Das erkennt man daraus, daß bei einem Zusatz von 20 % Benzol bis zu einem Umsatz von mehr als 98 % keine Abnahme der Geschwindigkeit zu bemerken ist (vgl. Abb. 4). Es müssen also in dem hochkonzentrierten Gel besondere reaktionshemmende Einflüsse vorliegen, und es ist zu untersuchen, welcher Art diese sind und auf welche Teilreaktionen sie sich auswirken.

Die naheliegende Annahme, daß die Startreaktion durch Verarmung des Initiators verlangsamt wird, ist auszuschließen. Aus den in Tab. 2 angegebenen Konstanten ist leicht auszurechnen, daß die Zeit bis zum Verbrauch von 10 % des Initiators bei 50° bzw. 70° ca. 1700 bzw. 140 min dauert. Aus Abb. 1 ergibt sich aber, daß das

Maximum bei 70° bereits nach 70–155 min eintritt. Bei 50° liegt das Maximum je nach dem Bz_2O_2 Zusatz bei 200–500 min (vgl. SCHULZ und HARBORTH). Ferner kommt auch eine Diffusionsbehinderung für die Startreaktion nicht in Frage (vgl. Abschnitt II a). Eher könnte man einen Käfigeffekt annehmen, wie er in Abschnitt I a diskutiert wurde; doch ist es unwahrscheinlich, daß er für eine Erklärung des Effektes voll ausreicht.

Noch weniger zu verstehen wäre ein Einfluß auf den Kettenabbruch. Dieser müßte, um eine Verlangsamung zu verursachen, beschleunigt werden, was undiskutabel ist.

So bleibt als Ursache nur eine Verlangsamung des Kettenwachstums übrig. Diese müßte im Zusammenhang mit der glasigen Erstarrung stehen, da das Maximum, wie Abb. 6 zeigte, immer dann eintritt, wenn noch etwa 16% des Monomeren mehr vorhanden sind, als zur Herabsetzung der Einfriertemperatur auf die Reaktionstemperatur nötig sind. Den Mechanismus dieser Wirkung kann man sich in zwei Weisen vorstellen:

1. Durch Konzentrationsschwankungen innerhalb kleiner Bereiche treten vorübergehend in diesen die Bedingungen der glasigen Erstarrung ein. Gerät ein Kettenende in einen solchen Bereich, so ist sein Wachstum für eine gewisse Zeit unterbrochen. Solche Vorgänge werden häufiger und räumlich ausgedehnter, je mehr sich das System dem Erstarrungspunkt nähert, um bei Erreichung derselben zum Dauerzustand zu werden.

2. Im Glaszustand liegt aus rein räumlichen Gründen eine weitgehende Parallellagerung benachbarter Kettenmoleküle vor³¹. Dies muß sich bereits im hochkonzentrierten Gel bemerkbar machen und hat zur Folge, daß auch die Monomermoleküle in den Zwischenräumen fadenförmig angeordnet sind. Es ist anzunehmen, daß dadurch auch eine bevorzugte räumliche Orientierung eintritt. Das muß von Einfluß auf den sterischen Faktor der Wachstumsreaktion sein, der sich grundsätzlich in positiver oder negativer Weise auswirken kann.

Es ist anzunehmen, daß im vorliegenden Fall beide Einflüsse in derselben Richtung wirken und dadurch die Reaktionshemmung eintritt, die schließlich zum vorzeitigen Stillstand der Reaktion führt.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

³¹ Vgl. G. V. SCHULZ und H. GERRENS, Z. physik. Chem. Neue Folge 7 (1956) 182.

Die Dispersion der Lichtbrechung

I. Mitteilung. Über eine eingliedrige Form der Dispersionsgleichung für den sichtbaren und ultravioletten Wellenbereich

Von

ERNST KORDES¹

Mit 4 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 3. 4. 56)

An Stelle der bekannten vereinfachten i -gliedrigen Dispersionsgleichung:

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{A_i \cdot \nu_i^2}{\nu_s^2 - \nu_i^2} = \sum_i \frac{A_i \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2}$$

wird folgende eingliedrige Form vorgeschlagen:

$$n^2 - 1 = \frac{A \cdot \nu_s^2}{\nu_s^2 - \nu^2} \cdot \sqrt{\frac{\nu_s^2 - \nu^2}{\nu_s^2}} = \frac{A \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_s^2} \cdot \sqrt{\frac{\lambda^2 - \lambda_s^2}{\lambda^2}}$$

Diese neue Näherungsform der Dispersionsgleichung, die nur eine einzige Schwerpunktsfrequenz ν_s (bzw. λ_s) enthält, gibt im sichtbaren und angrenzenden ultravioletten Wellenbereich die Lichtbrechung gut wieder, und zwar sowohl bei Gasen als auch Flüssigkeiten, Gläsern und Kristallen. Aus der neuen Gleichung folgt, daß zwischen $\frac{1}{(n^2 - 1)^2}$ und $1/\lambda^2$ Linearität besteht. Dies wird durch ein umfangreiches Beobachtungsmaterial bestätigt.

Die Schwerpunktsfrequenz ν_s stimmt in der Regel mit der Frequenz der ersten starken Eigenschwingung im UV. überein. Die Konstante A ergibt sich aus der Lichtbrechung n_∞ bei $\lambda = \infty$ ($\nu = 0$), wenn der Einfluß der ultraroten Eigenschwingungen unberücksichtigt bleibt.

In vielen Fällen ist die Kenntnis der Lichtbrechung n_∞ bei $\lambda = \infty$ ($\nu = 0$) von Bedeutung, so z. B. auch für die Molrefraktion. Untersuchungen über die Molrefraktion anorganischer Verbindungen waren daher auch die Veranlassung zur vorliegenden Arbeit.

¹ Vgl. auch vorläufige Mitteilung: Naturwissenschaften 43 (1956) 52.

I. Theoretischer Teil. Die neue eingliedrige Dispersionsgleichung

Die Abhängigkeit der Lichtbrechung n von der Frequenz ν bzw. Wellenlänge λ wird für die Gebiete außerhalb der Absorptionsstellen für einen Stoff mit i Eigenfrequenzen näherungsweise durch die bekannte vereinfachte i -gliedrige Dispersionsgleichung:

$$n^2 - 1 = \sum_i \frac{A_i \cdot \nu_i^2}{\nu_i^2 - \nu^2} = \sum_i \frac{A_i \cdot \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_i^2} \quad (1)$$

wiedergegeben². Hier bedeuten ν_i bzw. λ_i die konstanten Frequenzen bzw. Wellenlängen der Eigenschwingungen des Stoffes. Die Konstanten A_i berücksichtigen die jeweilige Stärke der betreffenden Eigenschwingung. In unmittelbarer Nähe der Eigenschwingungen ν_i bzw. λ_i verliert Gleichung (1) ihre Gültigkeit, da in dieser Näherungsgleichung die im Bereich der Absorptionsstellen zur Geltung kommenden Dämpfungsglieder fortgelassen sind.

Im folgenden wollen wir uns auf den Wellenbereich des *sichtbaren* und *angrenzenden ultravioletten* Lichtes beschränken. Wir betrachten also ausschließlich den Wellenbereich, in dem die Wirkung des Lichtes nur auf die *Elektronen* zur Geltung kommt. Um die Abhängigkeit der beobachteten Lichtbrechung der Stoffe von der Frequenz bzw. der Wellenlänge des Lichtes außerhalb der Absorptionsstellen wiederzugeben, benötigt man auch in diesem beschränkten Wellenbereich im allgemeinen eine mehrgliedrige Form der Gleichung (1). Nur bei verdünnten Gasen genügt hierfür bekanntlich vielfach die eingliedrige Form:

$$n^2 - 1 = A \cdot \frac{\nu_s^2}{\nu_s^2 - \nu^2} \quad (2)$$

in der A und ν_s Stoffkonstanten der oben erwähnten Bedeutung sind. Der Zahlenwert der Schwerpunktsfrequenz ν_s stimmt in dieser Gleichung im allgemeinen nicht mit einer tatsächlichen Eigenfrequenz des betreffenden Gases überein; ν_s stellt hier also nur eine Rechengröße dar.

Bei kristallisierten Stoffen überschreitet die Genauigkeit der bisherigen Lichtbrechungsmessungen nur selten einige Einheiten der dritten oder vierten Stelle hinter dem Komma. Aus diesem Grunde hat es bei kristallisierten Verbindungen, wie von P. WULFF³ gezeigt wurde,

² Näheres über die klassische und auch quantenphysikalische Behandlung der Dispersion siehe z. B. bei K. L. WOLF und K. F. HERZFELD, Handb. d. Physik, XX. Bd., Berlin 1928, S. 481 bis 634; CL. SCHAEFER, Einführung in die theoretische Physik, III. Bd., 1. Teil, S. 666 bis 752, Berlin 1932.

³ P. WULFF, Z. physik. Chem., Abt. B 21 (1923) 368.

in der Regel wenig Sinn, bei der Wiedergabe der Dispersion der Lichtbrechung eine mehr als *zweigliedrige* Form der Gleichung (1) zu verwenden. Es sei denn, daß man bei besonders genauen Messungen durch exakte Berechnung der Meßwerte vermittlels einer aus mehr als zwei Gliedern bestehenden Gleichung (1) die einzelnen Eigenschwingungen des Stoffes ermitteln will, wie dies z. B. K. F. HERZFELD und K. L. WOLF⁴ bei einigen Alkalihalogeniden mit Erfolg durchgeführt haben. Man benötigt aber auch bei der *zweigliedrigen* Form der Gleichung (1):

$$n^2 - 1 = \frac{A_1 \cdot \nu_1^2}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{A_2 \cdot \nu_2^2}{\nu_2^2 - \nu^2} \quad (3)$$

noch insgesamt vier Stoffkonstanten: A_1 , A_2 , ν_1 und ν_2 . Eventuelle Eigenschwingungen im ultraroten Wellenbereich haben auf die Dispersion im sichtbaren und kurzwelligeren Gebiet meist relativ wenig Einfluß. Die Konstanten ν_1 und ν_2 stellen daher stets Frequenzen *kürzerer* Wellen dar. Man vermag zwar in der Regel bei farblosen festen Stoffen mit solch einer zweigliedrigen Gleichung die Dispersion im sichtbaren und angrenzenden ultravioletten Bereich recht gut wiederzugeben, doch ist die genaue Ermittlung der benötigten vier Stoffkonstanten mühselig und zeitraubend.

Vielfach wird, so auch von P. WULFF, an Stelle der Gleichung (3) die analoge Beziehung:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{A_1 \cdot \nu_1^2}{\nu_1^2 - \nu^2} + \frac{A_2 \cdot \nu_2^2}{\nu_2^2 - \nu^2} \quad (3a)$$

benutzt. Hinsichtlich der Konstanten gelten hier ebenfalls obige Ausführungen.

Bei der Untersuchung der Dispersion der Molrefraktion MR , die bekanntlich nach LORENTZ-LORENZ die Größe:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot MV = \frac{4}{3} \pi \cdot N_L \cdot \alpha \quad (4)$$

darstellt (MV bedeutet hier das Molvolumen in Kubikzentimeter, N_L die LOSCHMIDTSche Zahl und α die Polarisierbarkeit in Kubikzentimeter), wurde daher die hohe Zahl von vier für jeden Stoff zu ermittelnden Konstanten als sehr unbequem empfunden. Bei den Bemühungen, die Dispersion im sichtbaren und ultravioletten Wellenbereich mit weniger Konstanten wiederzugeben, wurde schließlich eine befriedigende Lösung gefunden.

⁴ K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, Ann. Physik 78 (1925) 35; vgl. auch Handb. d. Physik, XX. Bd., Berlin 1928, S. 514.

Will man bei isotropen Stoffen, die im sichtbaren und angrenzenden ultravioletten Wellenbereich nicht absorbieren, in diesem Wellenbereich mit einer einzigen konstanten Schwerpunktsschwingung ν_s bzw. λ_s auskommen, so muß der Einfluß der übrigen kurzwelligeren Eigenschwingungen in der Gleichung (1) durch eine geeignete *frequenzabhängige* Zusatzgröße möglichst quantitativ berücksichtigt werden. Dies gelang *empirisch* in befriedigendem Ausmaß dadurch, daß die rechte Seite der eingliedrigen Form der Gleichung (1) mit der frequenzabhängigen Größe $\sqrt{\frac{\nu_s^2 - \nu^2}{\nu_s^2}}$ multipliziert wurde, wodurch sich folgende Gleichung ergab:

$$n^2 - 1 = A \cdot \frac{\nu_s^2}{\nu_s^2 - \nu^2} \cdot \sqrt{\frac{\nu_s^2 - \nu^2}{\nu_s^2}} \quad (5)$$

oder anders geschrieben:

$$n^2 - 1 = A \cdot \sqrt{\frac{\nu_s^3}{\nu_s^3 - \nu^2}} \quad (5a)$$

Berücksichtigt man, daß die Gleichung (5) für $\nu = 0$ ($\lambda = \infty$):

$$n_\infty^2 - 1 = A \quad (6)$$

ergibt, so erhält man aus der Gleichung (5) bzw. (5a):

$$(n^2 - 1)^2 \cdot (\nu_s^2 - \nu^2) = (n_\infty^2 - 1)^2 \cdot \nu_s^2 = \text{const.} \quad (7)$$

oder entsprechend:

$$\frac{(n_1^2 - 1)^2}{(n_2^2 - 1)^2} = \frac{\nu_s^2 - \nu_2^2}{\nu_s^2 - \nu_1^2} \quad (8)$$

n_∞ bedeutet hier die Lichtbrechung bei $\nu = 0$ bzw. $\lambda = \infty$, wie man sie durch Extrapolation der Dispersionskurve unter Vernachlässigung der ultraroten Absorptionsstellen erhält.

Anders geschrieben ergibt Gleichung (7):

$$\frac{1}{(n^2 - 1)^2} = \frac{1}{(n_\infty^2 - 1)^2} \cdot \frac{\nu_s^2 - \nu^2}{\nu_s^2} = \frac{1}{(n_\infty^2 - 1)^2} \cdot \frac{\lambda^2 - \lambda_s^2}{\lambda^2} \quad (9)$$

oder:

$$\frac{1}{(n^2 - 1)^2} = - \frac{\lambda_s^2}{(n_\infty^2 - 1)^2} \cdot \frac{1}{\lambda^2} + \frac{1}{(n_\infty^2 - 1)^2} \quad (10)$$

Die Prüfung dieser neuen *linearen* Näherungsgleichung (10) an einer großen Anzahl von Stoffen hat ihre allgemeine Gültigkeit erwiesen (siehe II. Teil).

Die zwei Stoffkonstanten λ_s und n_∞ genügen also zur Wiedergabe der Dispersion der Lichtbrechung im sichtbaren und ultravioletten Gebiet bis in die Nähe der Schwerpunktsfrequenz ν_s (bzw. λ_s). Nach langen Wellen hin bleibt die Gültigkeit der neuen Gleichungen so weit erhalten, bis sich der Einfluß der ersten Eigenschwingung im Ultrarot durch

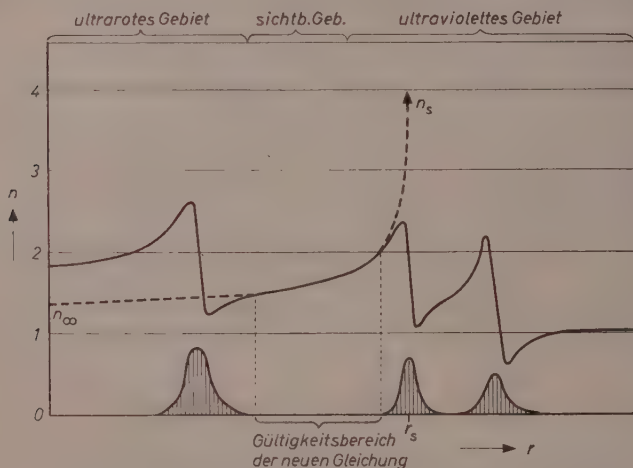


Abb. 1. Schematische Darstellung einer Dispersionskurve
Ausgezogen: reale Kurve; gestrichelt: berechnete Kurve;
schraffiert: Absorptionsgebiete.

die verstärkte Abnahme der Lichtbrechung bemerkbar macht (vgl. in Abb. 2 Hg-Dampf und CO_2 und in Abb. 3 flüssiges H_2O und SiO_2 -Glas).

Wenn die Schwerpunktsfrequenz ν_s (bzw. λ_s) genügend weit im UV. liegt, entspricht sie, wie festgestellt werden konnte, in der Regel praktisch der Frequenz der ersten starken Absorption im UV. oder liegt sehr nahe bei derselben.

Schematisch sind diese Zusammenhänge in der Abb. 1 dargestellt. Die gestrichelte Kurve $n_\infty \rightarrow n_s$, die im sichtbaren Gebiet mit der beobachteten Dispersionskurve zusammenfällt, stellt die der Gleichung (10) entsprechende Dispersionskurve dar.

Mit der linearen Gleichung (10) können die gemessenen Werte der Lichtbrechung im Bereich des sichtbaren und angrenzenden ultravioletten Lichtes vielfach besser wiedergegeben werden, als es bisher mit der zweigliedrigen Beziehung der Gestalt von Gleichung (3), also mit vier statt nunmehr nur zwei Konstanten, möglich war (vgl. weiter unten z. B. bei *KCl*). Die neuen Gleichungen gelten unabhängig von der Bindungsart sowohl bei Gasen und Dämpfen, als auch bei Kristallen und Flüssigkeiten, einschließlich Gläsern. Trägt man $\frac{1}{(n^2 - 1)^2}$ gegen $1/\lambda^2$ auf, so erhält man gemäß Gleichung (10) eine abfallende Gerade. Diese Dispersionsgerade schneidet die Abszisse bei $1/\lambda_s^2$ und die Ordinate bei $\frac{1}{(n_\infty^2 - 1)^2}$. Man kann also vermittels Gleichung (10) rechnerisch oder graphisch in einfacher Weise die beiden Konstanten n_∞ und λ_s ermitteln. Abb. 2 und 3 zeigen die Gültigkeit der Gleichung (10) für eine Anzahl verschiedenartiger Stoffe (näheres weiter unten). Nach hohen Frequenzen bzw. $1/\lambda^2$ -Werten hin muß die *reale* Dispersionskurve in der unmittelbaren Nähe der ultravioletten Eigenfrequenz ν_s bzw. von $1/\lambda_s$ bei der Darstellungsweise gemäß Abb. 3 etwa den bei *CaF₂* gestrichelt angedeuteten Verlauf haben.

Kennt man die Lichtbrechung n_1 und n_2 bei den Frequenzen ν_1 und ν_2 (bzw. λ_1 und λ_2), so kann man die Lichtbrechung n_3 bei einer beliebigen dritten Frequenz ν_3 (bzw. λ_3) vermittels der aus der Gleichung (10) sich ergebenden Beziehung:

$$\begin{aligned} (n_3^2 - 1)^2 &= \frac{\nu_2^2 - \nu_1^2}{\frac{1}{(n_1^2 - 1)^2} \cdot (\nu_2^2 - \nu_3^2) - \frac{1}{(n_2^2 - 1)^2} (\nu_1^2 - \nu_3^2)} \\ &= \frac{\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}}{\frac{1}{(n_1^2 - 1)^2} \left(\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_3^2} \right) - \frac{1}{(n_2^2 - 1)^2} \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_3^2} \right)} \quad (11) \end{aligned}$$

berechnen. Wie man erkennt, enthält die Gleichung (11) nicht mehr die Stoffkonstanten ν_s bzw. λ_s und n_∞ , sondern nur noch die jeweiligen in Frage kommenden drei Frequenzen bzw. Wellenlängen und die dazugehörigen Werte der Lichtbrechung. Für den Fall, daß $\nu_3 = 0$ bzw. $\lambda_3 = \infty$ ist, erhält man nach der Gleichung (11) den Wert von n_∞ .

Die *Dispersion der Molrefraktion* ergibt sich aus der Wellenlängenabhängigkeit der in der Gleichung (4) enthaltenen Größe:

$$\varphi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 - 1) + 3} \quad (12)$$

Für die Dispersion von φ erhalten wir aus der Gleichung (9) die Beziehung:

$$1/\varphi - 1 = (1/\varphi_\infty - 1) \sqrt{\frac{v_s^2 - v^2}{v_s^2}} = (1/\varphi_\infty - 1) \sqrt{\frac{\lambda^2 - \lambda_s^2}{\lambda^2}} \quad (13)$$

bzw. in Analogie zu der Gleichung (10):

$$(1/\varphi - 1)^2 = -[(1/\varphi_\infty - 1)^2 \cdot \lambda_s^2] \cdot \frac{1}{\lambda^2} + (1/\varphi_\infty - 1)^2 \quad (14)$$

Hier ist

$$\varphi_\infty = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2},$$

wenn n_∞ die oben erläuterte Bedeutung hat. Aus der Gleichung (12) und (13) erhalten wir für die Dispersion von φ auch folgende besonders anschauliche Beziehung:

$$\varphi = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 - 1) + 3} = \frac{(n_\infty^2 - 1)}{(n_\infty^2 - 1) + 3} \sqrt{\frac{\lambda^2 - \lambda_s^2}{\lambda^2}} \quad (15)$$

Die Dispersion der Molrefraktion MR ergibt sich aus der Gleichung (14) zu:

$$\left(\frac{1}{MR} - \frac{1}{MV}\right)^2 = -\left[\left(\frac{1}{MR_\infty} - \frac{1}{MV}\right)^2 \cdot \lambda_s^2\right] \cdot \frac{1}{\lambda^2} + \left(\frac{1}{MR_\infty} - \frac{1}{MV}\right)^2 \quad (16)$$

Hier bedeutet MR_∞ die Molrefraktion bei $\lambda = \infty$ ($v = 0$) entsprechend:

$$MR_\infty = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot MV. \quad (17)$$

Trägt man die Größe $(1/\varphi - 1)^2$ oder $(1/MR - 1/MV)^2$ in Abhängigkeit von $1/\lambda^2$ auf, so erhält man gemäß der Gleichung (14) bzw. (16) eine abfallende Gerade. In der Abb. 4 ist die Dispersion von φ für einige Stoffe in dieser Weise dargestellt. Man erhält nach der Gleichung (14) bzw. (16) rechnerisch oder graphisch in einfacher Weise den Wert von φ_∞ bzw. MR_∞ , sowie λ_s .

P. WULFF empfahl⁵ $1/MR$ bzw. $1/\varphi$ gegen $1/\lambda^2$ aufzutragen. Hierbei ergeben sich jedoch keine Geraden, sondern gekrümmte Kurven. Auch aus diesen Kurven kann man graphisch φ_∞ und λ_s ermitteln, jedoch besonders λ_s nur auf bedeutend umständlichere und weniger genaue Weise, als nach der hier vorgeschlagenen *linearen* Beziehung (14) bzw. (16). In der Abb. 4 ist für KCl die Dispersion von φ auch nach der von

⁵ P. WULFF, siehe Anmerkung 3.

P. WULFF empfohlenen Weise als $1/\varphi = f(1/\lambda^2)$ dargestellt. Man erkennt hieraus sogleich den Vorzug der neuen *linearen* Dispersionsbeziehung (14).

Aus der Gleichung (14) erhält man in Analogie zu der Gleichung (8) für φ_1 und φ_2 bei zwei verschiedenen Wellenlängen λ_1 und λ_2 die Beziehung:

$$\frac{(1/\varphi_1 - 1)^2}{(1/\varphi_2 - 1)^2} = \frac{1/\lambda_1^2 - 1/\lambda_s^2}{1/\lambda_2^2 - 1/\lambda_s^2}, \quad (18)$$

wobei man für $1/\lambda^2$ auch die entsprechenden Quadrate der Energiegrößen einsetzen könnte.

II. Teil.

Anwendung der neuen Dispersionsgleichungen auf reale Beispiele

In den nachfolgenden Abbildungen und Tabellen ist das Ergebnis der Anwendung der neuen Dispersionsgleichungen auf eine Anzahl von Stoffen wiedergegeben. Von den insgesamt einer Prüfung unterzogenen zahlreichen Stoffen wird hier nur eine relativ kleine Auswahl vorgeführt. Und zwar sind unter den nachfolgenden Beispielen hinsichtlich des Aggregatzustandes sowohl Gase, als auch Flüssigkeiten, Gläser und Kristalle vertreten. In stofflicher Hinsicht sind unter den Beispielen sowohl Elemente als auch Verbindungen, unter letzteren wiederum solche mit homöopolaren und mit Ionenbindungen enthalten. Die Werte der Lichtbrechung bei den angegebenen Wellenlängen sind bei den im folgenden behandelten Stoffen der Literatur entnommen⁶.

a) Gase und Dämpfe

In der Abb. 2 ist die Dispersion der Lichtbrechung einiger Gase und Dämpfe gemäß der Gleichung (10) dargestellt. Da bekanntlich bei verdünnten Gasen $(n^2 - 1) \approx 2(n - 1)$ gesetzt werden darf, und mit- hin bei solchen Stoffen

$$\frac{1}{(n^2 - 1)^2} \approx 1/4 \cdot \frac{1}{(n - 1)^2}$$

ist, wurde in Abb. 2 zur Vereinfachung $1/(n - 1)^2$ in Abhängigkeit von $1/\lambda^2$ aufgetragen. Bei allen in der Abb. 2 wiedergegebenen Stoffen⁷

⁶ Die in dieser Arbeit wiederholt zitierten Tabellenwerke: 1. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, V. Auflage Berlin 1923; 2. LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, VI. Auflage, Berlin 1950ff. werden hier mit L.-B. V. Aufl. bzw. L.-B. VI. Aufl. abgekürzt.

⁷ Literaturquellen für die gemessene Lichtbrechung: He: C. und M. CUTHBERTSON, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Eabd. Berlin 1936, S. 1677; Ar: LARSÉN,

erhält man gemäß der Gleichung (10) Geraden. Bei CO_2 und bei Hg -Dampf macht sich nach längeren Wellen hin der Einfluß der ersten Absorption im Ultrarot bereits ab etwa $950 \text{ m}\mu$ bzw. ab etwa $600 \text{ m}\mu$ bemerkbar. Da Hg -Dampf nach dem UV. zu bereits bei $253,65 \text{ m}\mu$ eine erste und bei $184,95 \text{ m}\mu$ eine zweite starke Absorptionstelle hat, erhält man bei Hg -Dampf für den linearen Teil der Dispersionskurve (von etwa 300 bis etwa $600 \text{ m}\mu$) eine *mittlere* Schwerpunktswellenlänge von $\lambda_s = 214,5 \text{ m}\mu$.

Für gasförmigen H_2 ist in der Abb. 4 auch die lineare Abhängigkeit der Größe $(1/\varphi - 1)^2$ von $1/\lambda^2$ dargestellt.

Für He , H_2 und CO_2 sind in den Tab. 1, 2 und 3 für eine kleine Anzahl von Wellenlängen die berechneten Werte der Lichtbrechung den gemessenen⁸ gegenübergestellt.

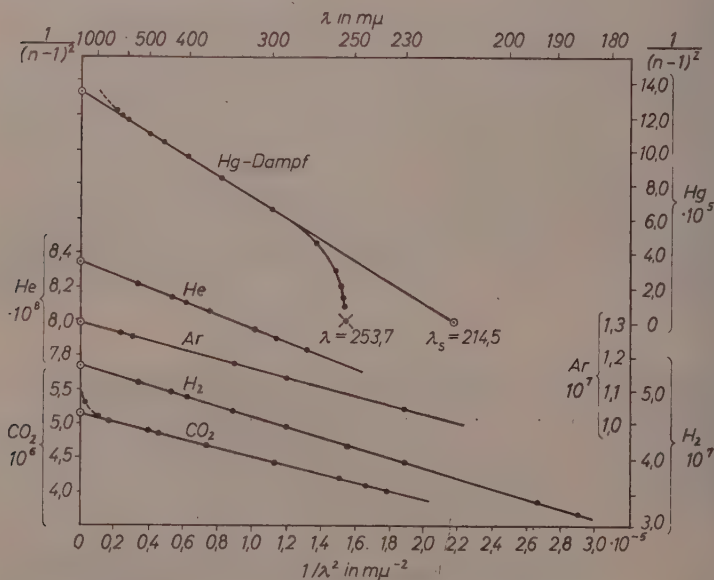


Abb. 2. Dispersionskurven von Gasen und Dämpfen

TAUSZ und GÖLDACHER, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Egbd., Berlin 1936, S. 1677/78; H_2 : M. KIRN, Ann. Physik (4) **64** (1920) 566; CO_2 : nach verschiedenen Forschern zit. bei K. L. WOLF und K. F. HERZFELD, Handb. d. Physik, XX. Bd., Berlin 1928, S. 510; Hg -Dampf: WOLFSOHN, zit. bei L.-B. V. Aufl. III. Egbd. Berlin 1936, S. 1679.

⁸ Siehe Anmerkung 7.

Tabelle 1. *Helium He bei 0° C und 760 mm*
 $(\lambda_s = 67,81 \text{ m}\mu, n_{\infty} - 1 = 3,4620 \cdot 10^{-5})$

in m μ	$(n - 1) \cdot 10^5$	
	beob.	ber.
275,3	3,572	3,5720
296,8	3,556	3,5560
313,3	3,546	3,5460
366,4	3,523	3,5229
404,8	3,512	3,5116
436,0	3,505	3,5046
546,2	3,489	3,4890

Tabelle 2. *Wasserstoff H₂ bei 0° C und 760 mm*
 $(\lambda_s = 116,69 \text{ m}\mu, n_{\infty} - 1 = 1,3678 \cdot 10^{-4})$

in m μ	$(n - 1) \cdot 10^4$		$\Delta(n - 1) \cdot 10^4$
	beob.	ber.	
185,4	1,75996	1,76010	— 0,00014
193,5	1,71824	1,71460	+ 0,00364
230,2	1,59418	1,58670	+ 0,00750
253,5	1,54690	1,54070	+ 0,00620
289,4	1,49859	1,49460	+ 0,00400
334,2	1,46133	1,45970	+ 0,00160
404,7	1,42741	1,42847	— 0,00106
434,9	1,41773	1,41910	— 0,00137
546,2	1,39650	1,40015	— 0,00365
mittlere Abweichung			0,00321

Tabelle 3. *Kohlendioxyd CO₂ bei 0° C und 760 mm*
 $(\lambda_s = 110,10 \text{ m}\mu, (n_{\infty} - 1) = 4,4097 \cdot 10^{-4})$

λ in m μ	$(n - 1) \cdot 10^4$		$\Delta(n - 1) \cdot 10^4$
	beob.	ber.	
237,91	4,9730	4,9744	— 0,0014
244,764	4,9370	4,9375	— 0,0005
257,708	4,8780	4,8772	+ 0,0008
296,813	4,7518	4,7485	+ 0,0033
368,104	4,6249	4,6212	+ 0,0037
471,314	4,5402	4,5359	+ 0,0053
504,782	4,5233	4,5186	+ 0,0047
794,818	4,4537	4,4527	+ 0,0010
922,452	4,4414	4,4415	— 0,0001
1000,000	4,415	4,4367	— 0,0217
2000,000	4,336	4,4164	— 0,0804

b) Flüssigkeiten und Gläser

In der Abb. 3 sind für die beiden Flüssigkeiten Wasser⁹ und Benzol¹⁰, sowie für SiO_2 -Glas¹¹ und ein optisches Glas¹² (Zusammensetzung in Gew.-%: SiO_2 65,4, Na_2O 5,0, K_2O 15,0, BaO 9,6, Al_2O_3 0,4, ZnO 2,0, Mn_2O_3 0,1, B_2O_3 2,5) die Dispersionsgeraden abgebildet. Die schwachen Absorptionen von Wasser im sichtbaren Gebiet machen sich bei der Dispersionskurve nicht bemerkbar. Die Abweichung von der Linearität bei Wasser bei Wellenlängen, die größer als etwa 800 $m\mu$ sind, wird durch die Eigenfrequenzen von Wasser im nahen Ultrarot verursacht.

Für flüssiges Wasser, Benzol und SiO_2 -Glas sind einige der gemessenen und nach der Gleichung (10) berechneten Werte der Lichtbrechung in den Tab. 4, 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 4. Wasser H_2O , flüssig bei 20°C ($\lambda_s = 134,37 m\mu$, $n_\infty = 1,32530$)

λ in $m\mu$	n		$n - n_\infty$
	beob.	ber.	
214,48	1,40397	1,40374	+ 0,00023
219,47	1,39883	1,39883	0,00000
226,51	1,39257	1,39271	- 0,00014
231,29	1,38878	1,38900	- 0,00022
242,81	1,38103	1,38169	- 0,00066
257,32	1,37344	1,37334	+ 0,00010
308,23	1,35671	1,35664	+ 0,00007
340,36	1,35044	1,35031	+ 0,00013
394,41	1,34366	1,34333	+ 0,00033
441,59	1,33981	1,33943	+ 0,00038
467,83	1,33815	1,33780	+ 0,00035
480,01	1,33750	1,33748	+ 0,00002
589,31	1,33300	1,33300	0,00000
871,00	1,3270	1,3287	- 0,0017
943,00	1,3258	1,3282	- 0,0024

⁹ Verschiedene Beobachter, zit. bei L.-B. V. Aufl., I. Egbd., Berlin 1927, S. 522/23.

¹⁰ LOWRY und ALLSOPP, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Egbd., Berlin 1936, S. 1683.

¹¹ TROMMSDORFF, zit. bei EITEL-PIRANI-SCHEEL, Glastechnische Tabellen, Berlin 1932, S. 306.

¹² Jenacr Glas O 1092, zit. bei EITEL-PIRANI-SCHEEL, Glastechnische Tabellen, Berlin 1932, S. 305 und 696.

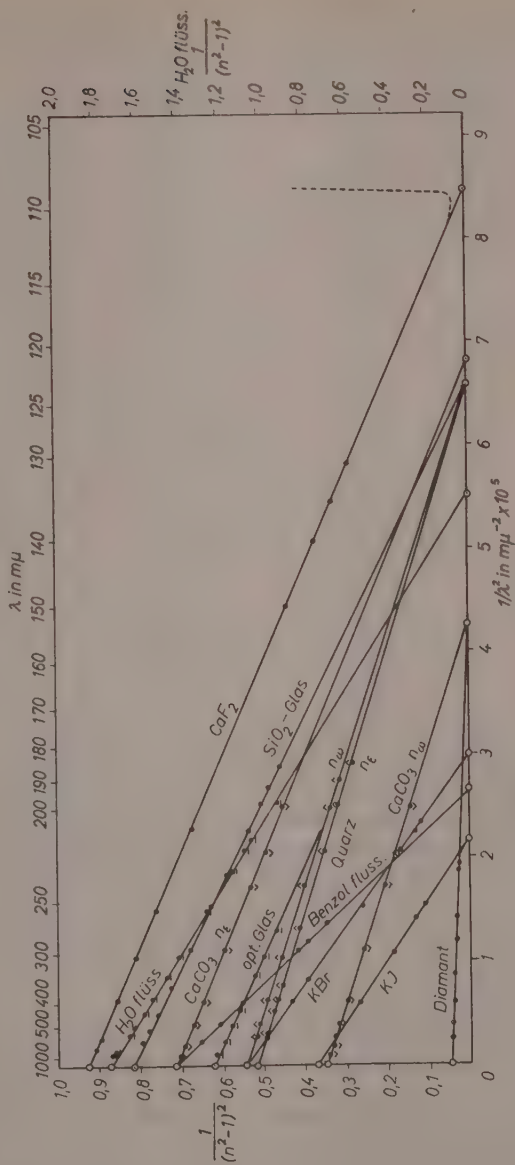


Abb. 3. Dispersionskurven von Kristallen, Flüssigkeiten und Gläsern

Tabelle 5. Benzol C_6H_6 , flüssig bei $20^\circ C$ ($\lambda_s = 193,91 \text{ m}\mu$, $n_\infty = 1,4775$)

λ in $\text{m}\mu$	n		Δn
	beob.	ber.	
270,858	1,6456	1,6416	— 0,0042
289,942	1,6097	1,6097	0,0000
300,950	1,5952	1,5969	— 0,0017
404,582	1,5310	1,5323	— 0,0013
501,568	1,5110	1,5109	+ 0,0001
589,590	1,5009	1,5009	0,0000
670,789	1,4957	1,4952	+ 0,0005

Tabelle 6. SiO_2 -Glas ($\lambda_s = 123,84 \text{ m}\mu$, $n_\infty = 1,45023$)

λ in $\text{m}\mu$	n		Δn
	beob.	ber.	
186,22	1,57268	1,57395	— 0,00127
198,99	1,55204	1,55230	— 0,00026
219,47	1,52911	1,52850	+ 0,00061
298,08	1,48859	1,48760	+ 0,00099
353,58	1,47645	1,47575	+ 0,00070
398,84	1,47028	1,47090	— 0,00062
441,59	1,46630	1,46610	+ 0,00020
480,01	1,46357	1,46355	+ 0,00002
589,03	1,45843	1,45890	— 0,00047
656,30	1,45640	1,45720	— 0,0008

c) Kristalle

Für die kristallisierten Stoffe C (Diamant)¹³, KJ ¹⁴, KBr ¹⁵, SiO_2 (Quarz, n_ω und n_e)¹⁶, CaF_2 (Flußspat)¹⁷ und $CaCO_3$ (Kalkspat, n_ω und n_e)¹⁸ sind die Dispersionskurven in Abb. 3 gemäß der Gleichung (10) und in der Abb. 4 für C (Diamant), $RbBr$ ¹⁹ und KCl ²⁰ gemäß der Gleichung (14) dargestellt. Für KCl ist in der Abb. 4 außerdem, wie

¹³ F. PETER, zit. bei L.-B. V. Aufl., I. Egbd., Berlin 1927, S. 485.¹⁴ Z. GYULAI, Z. Physik 46 (1928) 80.¹⁵ Z. GYULAI, siehe Anm. 14.¹⁶ F. F. MARTENS, zit. bei L.-B. V. Aufl., II. Bd., Berlin 1923, S. 915.¹⁷ HANDKE und F. F. MARTENS, zit. bei L.-B. V. Aufl., II. Bd., Berlin 1923, S. 911/12.¹⁸ Zit. bei D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker u. Physiker, 2. Aufl., Berlin 1949, S. 1187.¹⁹ KUBLITZKY, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Egbd., Berlin 1936, S. 1469.²⁰ F. F. MARTENS und andere Beobachter, zit. bei P. WULFF, siehe Anm. 3.

von P. WULFF vorgeschlagen wurde, $1/\varphi$ in Abhängigkeit von $1/\lambda^2$ abgebildet (gekrümmte Kurve). Für den nicht gemessenen Bereich von $\lambda = 185,4 \text{ m}\mu$ bis zu der ersten Absorptionsbande bei $162 \text{ m}\mu$ ist die Absorptionskurve nach WULFF in der Abb. 4 gestrichelt dargestellt.

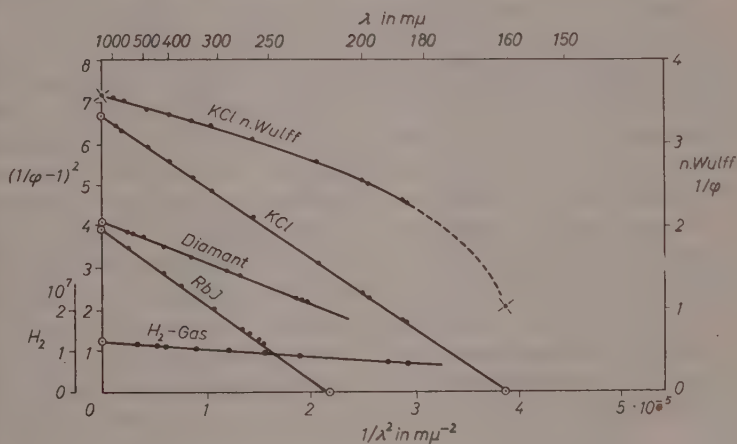


Abb. 4. Dispersion der Größe $\varphi = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$.

Diese Abbildung zeigt an Hand der beiden Dispersionskurven von KCl den großen Vorteil der neuen *linearen* Darstellungsweise gegenüber der von WULFF vorgeschlagenen. Ergibt doch die *lineare* Extrapolation der gemäß der Gleichung (14) [in den Abb. 2 und 3 gemäß der Gleichung (10)] dargestellten Dispersionsmessungen ohne Schwierig-

Tabelle 7. SiO_2 , Quarz, n_w ($\lambda_s = 123,15 \text{ m}\mu$, $n_\infty = 1,5347$)

λ in $\text{m}\mu$	n		Δn
	beob.	ber.	
190	1,6663	1,6673	— 0,0010
200	1,6493	1,6493	0,0000
240	1,6074	1,6060	+ 0,0014
300	1,5779	1,5769	+ 0,0010
400	1,5577	1,5571	+ 0,0006
500	1,5487	1,5487	0,0000
589	1,5442	1,5447	— 0,0005

keiten die Schwerpunktswellenlänge λ_s bzw. die betreffende erste Resonanzlinie im UV.

Für Quarz (n_o)²¹, KCl ²², CaF_2 (Flußspat)²³ und Diamant²⁴ können für einige Wellenlängen in den Tabellen 7 bis 10 die berechneten mit den gemessenen Werten der Lichtbrechung verglichen werden. Selbst bei dem extrem hochbrechenden Diamant erreichen die Differenzen zwischen der gemessenen und der nach der Gleichung (10) mit nur zwei Konstanten berechneten Lichtbrechung bei wenigen Wellenlängen die dritte Dezimale. In der Tab. 8 können die von F. F. MARTENS u. a. bei KCl gemessenen Werte von φ mit den nach der Gleichung (14) berechneten φ -Werten verglichen werden. Sieht man von den zwei φ -Werten bei $\lambda = 186,2$ und $\lambda = 185,4 \text{ m}\mu$ ab, so betragen die einzelnen Differenzen zwischen der Beobachtung und Berechnung im Bereich von $\lambda = 197,7$ bis $656,3 \text{ m}\mu$ weniger als zwei Einheiten der 4. Dezimale (Tab. 8, Spalte 4), mit alleiniger Ausnahme des φ -Wertes bei $394,4 \text{ m}\mu$). In den beiden letzten Spalten der Tab. 8 sind die entsprechenden Differenzen bei der Berechnung nach P. WULFF sowie nach K. F. HERZFELD und K. L. WOLF aufgeführt. WULFF²⁵ berechnete die φ -Werte von KCl mit einer zweigliedrigen, der Gleichung (3a) entsprechenden Formel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{0,0992928}{3,5620 - \nu^2 \cdot 10^{-30}} + \frac{2,76435}{10,926799 - \nu^2 \cdot 10^{-30}}.$$

Die beiden Konstanten in den Nennern ergeben $\lambda_1 = 158,95$ bzw. $\lambda_2 = 90,726 \text{ m}\mu$. HERZFELD und WOLF²⁶ berechneten die φ -Werte von KCl in diesem Wellenbereich mit einer entsprechenden dreigliedrigen Gleichung:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1,9968 \cdot 10^{30}}{33\,999 \cdot 10^{27} - \nu^2} + \frac{1,8297 \cdot 10^{30}}{9525,8 \cdot 10^{27} - \nu^2} + \frac{0,10886 \cdot 10^{30}}{3613,7 \cdot 10^{27} - \nu^2}.$$

Die Konstanten in den Nennern der rechten Seite dieser Gleichung ergeben folgende Wellenlängen:

$$\lambda_1 = 51,50 \text{ m}\mu \quad \lambda_2 = 97,20 \text{ m}\mu \quad \lambda_3 = 157,81 \text{ m}\mu.$$

²¹ Zit. bei D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Aufl. Berlin 1949, S. 1187.

²² F. F. MARTENS, siehe Anm. 20.

²³ HANDKE und MARTENS, siehe Anm. 17.

²⁴ F. PETER, siehe Anm. 13.

²⁵ P. WULFF, siehe Anm. 3.

²⁶ K. F. HERZFELD und K. L. WOLF, siehe Anm. 4.

Tabelle 8. Kaliumchlorid KCl

$$\lambda_s = 159,75 \text{ m}\mu, n_\infty = 1,4750 \text{ bzw. } \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} = 0,28153$$

λ in m μ	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \varphi$		$\Delta \varphi$ n. Gl. (14)	$\Delta \varphi$ n. WULFF	$\Delta \varphi$ n. HERZFELD und WOLF
	beob.	ber. n. Gl. (14)			
185,4	0,43800	0,43569	+ 0,00231	— 0,00002	— 0,00000
186,2	0,43469	0,43269	+ 0,00200	— 0,00009	— 0,00001
197,7	0,39962	0,39944	+ 0,00018	— 0,00003	— 0,00027
200,0	0,39439	0,39439	0,00000	— 0,00007	— 0,00023
204,4	0,38570	0,38579	— 0,00009	— 0,00005	— 0,00018
211,0	0,37475	0,37492	— 0,00017	— 0,00021	— 0,00009
214,4	0,36997	0,37007	— 0,00010	+ 0,00003	— 0,00006
219,4	0,36358	0,36372	— 0,00014	+ 0,00027	+ 0,00005
231,2	0,35144	0,35150	— 0,00006	+ 0,00037	+ 0,00004
257,3	0,33336	0,33326	+ 0,00010	+ 0,00082	+ 0,00018
274,8	0,32516	0,32504	+ 0,00012	+ 0,00076	+ 0,00030
281,6	0,32254	0,32240	+ 0,00014	+ 0,00072	+ 0,00031
308,2	0,31438	0,31421	+ 0,00017	+ 0,00065	+ 0,00028
340,3	0,30753	0,30734	+ 0,00019	+ 0,00051	+ 0,00019
394,4	0,30014	0,29990	+ 0,00024	+ 0,00031	+ 0,00010
441,5	0,29601	0,29592	+ 0,00009	+ 0,00039	+ 0,00005
486,1	0,29329	0,29323	+ 0,00006	+ 0,00008	+ 0,00002
546,1	0,29067	0,29069	— 0,00002	0,00000	— 0,00007
589,3	0,28930	0,28930	0,00000	— 0,00007	— 0,00009
643,8	0,28765	0,28799	— 0,00004	— 0,00002	— 0,00011
656,3	0,28771	0,28774	— 0,00003	+ 0,00010	— 0,00012
Mittlere Abweichung:			$\pm 0,00010$	$\pm 0,00027$	$\pm 0,00014$

Tabelle 9. Flußspat CaF_2 (gegen Vakuum) ($\lambda_s = 108,86 \text{ m}\mu, n_\infty = 1,4277$)

λ in m μ	n		Δn
	beob.	ber.	
131,11	1,6921*	1,6921	0,0000
135,36	1,6565*	1,6575	— 0,0010
140,28	1,6257*	1,6268	— 0,0011
149,98	1,5830**	1,5831	— 0,0001
208,27	1,4895**	1,4893	+ 0,0002
257,39	1,4653**	1,4648	+ 0,0005
308,31	1,4530**	1,4525	+ 0,0005
394,52	1,4427**	1,4427	+ 0,0004
589,47	1,4342**	1,4342	0,0000
786,45	1,4313**	1,4313	0,0000

* Nach HANDKE. ** Nach MARTENS.

Tabelle 10. *Diamant C* ($\lambda_s = 153,29 \text{ m}\mu$, $n_\infty = 2,3829$)

λ in $\text{m}\mu$	n		Δn
	beob.	ber.	
226,50	2,7151	2,7151	0,0000
228,81	2,7047	2,7051	— 0,0004
231,29	2,6950	2,6950	0,0000
274,84	2,5786	2,5777	+ 0,0009
288,08	2,5569	2,5558	+ 0,0011
340,4	2,5004	2,4987	+ 0,0017
404,7	2,4628	2,4612	+ 0,0016
407,8	2,4609	2,4600	+ 0,0009
508,58	2,4306	2,4306	0,0000
643,85	2,4111	2,4119	— 0,0008

Wie aus der Tab. 8 zu ersehen ist, sind die Differenzen zwischen der Beobachtung und Berechnung bei Benutzung der neuen, nur *zwei* Konstanten ($n_\infty = 1,4750$ und $\lambda_s = 159,75 \text{ m}\mu$) enthaltenden Gleichung (14) erheblich geringer als bei der Berechnung nach WULFF und sogar noch etwas kleiner als bei der Benutzung der insgesamt 6 Konstanten enthaltenden Gleichung von HERZFELD und WOLF. Dies erkennt man besonders deutlich beim Vergleich der am Ende der Tab. 8 angegebenen *mittleren* Abweichungen (zwischen 197,7 und 656,3 $\text{m}\mu$). Dieses Beispiel zeigt besonders überzeugend die gute Gültigkeit der nur *eine* Schwerpunktsfrequenz enthaltenden neuen Näherungsgleichung (14) bzw. (5).

Obige Tabellen und Abbildungen dürften genügen, um zu zeigen, daß die neuen empirischen Dispersionsgleichungen die gemessenen Werte der Lichtbrechung mit einer Genauigkeit wiedergeben, die für viele Zwecke vollkommen ausreichen dürfte. Zugleich ist diese Genauigkeit wesentlich größer, als sie mit den bisherigen nur *zwei* Konstanten enthaltenden Dispersionsgleichungen erzielt werden konnte.

d) Vergleich der nach der neuen Dispersionsgleichung berechneten Schwerpunktswellenlängen mit den beobachteten Wellenlängen der entsprechenden Resonanzlinien bzw.

Absorptionsbanden im ultravioletten Gebiet

Mit Hilfe der im sichtbaren oder im angrenzenden ultravioletten Wellenbereich gemessenen Lichtbrechung vermag man nach der Gleichung (8) auf rechnerischem oder graphischem Wege sehr bequem die zugehörige Schwerpunktswellenlänge λ_s im UV. zu ermitteln. Da diese

Schwerpunktswellenlänge λ_s , wie oben bereits erwähnt wurde, in der Regel mit der Wellenlänge der ersten starken Eigenschwingung im UV. übereinstimmt oder nahe bei derselben liegt, liefert Gleichung (8) einen bequemen Weg zur angenäherten Berechnung dieser Eigenschwingung. Folgt doch aus der Gleichung (8):

$$1/\lambda_s^2 = \frac{(n_1^2 - 1)^2 \cdot 1/\lambda_1^2 - (n_2^2 - 1)^2 \cdot 1/\lambda_2^2}{(n_1^2 - 1)^2 - (n_2^2 - 1)^2} . \quad (18)$$

Die Bestimmung der Lichtbrechung n_1 und n_2 bei zwei Wellenlängen λ_1 und λ_2 liefert mithin gemäß der Gleichung (18) den Wert der Schwerpunktswellenlänge λ_s , ohne daß man den Wert der Konstante n_∞ zu kennen braucht.

In der Tab. 11 sind die aus der Lichtbrechung nach der Gleichung (18) berechneten Werte von λ_s für einige Stoffe aufgeführt. In der 2. und 3. Spalte sind die beiden zur Berechnung benutzten Wellenlängen λ_1 und λ_2 angegeben, in der 4. und 5. Spalte die zugehörigen gemessenen Werte der Lichtbrechung. Die 6. Spalte enthält die nach der Gleichung (18) aus der Lichtbrechung berechnete Schwerpunktswellenlänge λ_s , die 7. Spalte die dieser entsprechende gemessene Wellenlänge der Resonanzlinie bzw. der Absorptionsbande (Literaturwerte). Berücksichtigt man, daß auch die neue Gleichung (10) bzw. (18) nur eine Näherungsgleichung ist, und die Berechnung von λ_s zum Teil nur aus der Lichtbrechung bei zwei im *sichtbaren* Bereich und noch dazu nicht weit auseinander liegenden Wellenlängen λ_1 und λ_2 erfolgte, so kann man die berechneten λ_s -Werte praktisch als übereinstimmend mit den in der 7. Spalte angegebenen Wellenlängen der beobachteten Resonanzlinien bzw. Absorptionsbanden ansehen.

In der *eingliedrigen* Form der Dispersionsgleichung (1), also in der Gleichung (2), stellt der Wert von λ_s (bzw. ν_s), wie bereits erwähnt, selbst bei einatomigen verdünnten Gasen nur eine Rechengröße dar, die im allgemeinen nicht mit einer tatsächlichen Resonanzlinie des Gases übereinstimmt. Bei der neuen eingliedrigen Gleichung (5) bzw. den aus ihr abgeleiteten weiteren Gleichungen stimmen dagegen λ_s bzw. ν_s , wie aus der Tab. 11 zu ersehen ist, in der Regel mit einer bei dem betreffenden Stoff auftretenden starken Eigenschwingungen nahezu überein, und zwar nicht nur bei den einatomigen Edelgasen, sondern ebenso auch bei anderen Stoffen! Besitzt der Stoff bei relativ nahe beieinander liegenden Wellenlängen *zwei* starke Resonanzlinien oder Absorptionsbanden, so dürfte der Wert von λ_s , der dann meist zwischen

Tabelle 11. Vergleich der nach der neuen Dispersionsgleichung berechneten Schwerpunktswellenlängen λ_s mit der Wellenlänge der beobachteten Resonanzlinien oder Absorptionsbanden

	λ_1	λ_2	n_1	n_2	λ_s in $m\mu$ n. Gl. (18) ber.	Res.-L. o. Abs.-B.	Literatur- angaben für:	
	in $m\mu$	in $m\mu$				in $m\mu$ beob.	n	Res.-L. u. Abs.-B.
He	546,2	275,3	1,0,3489	1,0,3572	67,8	58,4	27	32
Ne	546,2	289,4	1,0,6725	1,0,6861	67,1	77,1	27	
Ar	567,7	230,3	1,0,32878	1,0,30931	100,4	a 106,7 b 104,8	28	
Kr	671	480	1,0,34253	1,0,34318	122,5	a 123,6 b 116,5	29	
X	671	480	1,0,3697	1,0,3713	151,8	a 147,0 b 129,6	29	
H ₂	546,2	193,5	1,0,313965	1,0,317182	117,7	a 121,6 b 102,6	30	33
O ₂	500	192	1,0,27282	1,0,35887	130,4	130	31	34
LiF	577	193,5	1,3919	1,4450	102,4	\lesssim 110	35	44
NaF	589,3	239,98	1,32549	1,35793	114,0		36	
	578	219,46	1,3251	1,3665	113,8	117	37	45
KF	578	214,4	1,3610	1,4111	115,5	126	38	46
NaCl	441	185	1,5596	1,8933	158,3	\gtrsim 160		47
						154,7	39	48
KCl	1003	185	1,4799	1,8270	159,9	162,5		47
						158,1	40	48
RbCl	577	210	1,4929	1,6898	161,9	167	35	47
β CsCl	589,6	226,5	1,6397	1,8226	161,9	163	41	47
NaBr	577	219	1,6424	1,9971	184,9	190	35	47
KBr	615	219,4	1,5559	1,8541	182,5	187,5	35	47
RbBr	589	219,4	1,553	1,861	184,2	192	42	47
KJ	615	254	1,6595	2,0169	214,5	219	35	47
RbJ	578	253,7	1,6465	1,9950	214,6	222,5	43	47
CaF ₂	589,5	131	1,4342 ^a	1,6921 ^b	108,9	\lesssim 112	a 49 b 50	54
SrO	656	535	1,8565	1,880	226,5	\sim 213	51	55
SiO ₂ - Glas	656,3	198,99	1,45677	1,55204	123,9	\sim 122	52	54
Quarz ^ω _ε	589	185	1,54424	1,67571	122,5	\sim 122	53	54
			1,55335	1,68988	123,5			

²⁷ C. und M. CUTHBERTSON, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Egbd., Berlin 1936, S. 1677.

²⁸ LARSEN, siehe Anm. 7.

diesen beiden Absorptionsstellen liegt, durch diese *beiden* Wellenlängen bedingt sein. Vielleicht erklärt sich hiermit auch der Wert von λ_s beim Hg-Dampf (vgl. Abb. 2), der bei $214,5 \text{ m}\mu$ gefunden wurde, während Hg-Dampf bei $253,7$ und $184,9 \text{ m}\mu$ zwei starke Absorptionsbanden hat.

Da bei den einatomigen *Edelgasen* die Verhältnisse besonders einfach und gut studiert sind, gibt Tab. 12 für diese gasförmigen Elemente eine besondere Gegenüberstellung der nach den verschiedenen Dispersionsgleichungen aus der Lichtbrechung berechneten Schwerpunktswellenlängen mit den entsprechenden beobachteten Resonanzlinien.

²⁹ C. und M. CUTHBERTSON, zit. bei L.-B.V. Aufl., II. Bd., Berlin 1923, S. 962/63.

³⁰ M. KIRN, siehe Anm. 7.

³¹ LADENBURG und WOLFSOHN, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Egbd., Berlin 1936, S. 1678.

³² Zit. bei K. L. WOLF und K. F. HERZFELD, Handb. d. Physik. XX. Bd., Berlin 1928, S. 626.

³³ Zit. bei L.-B. VI. Aufl., I. Bd., 1. Teil, Berlin 1950, S. 52.

³⁴ G. L. WEISSLER und Po LEE, J. opt. Soc. America **42** (1952) 200; zit. im Chem. Zbl. **1953**, S. 8.

³⁵ Z. GYULAI, siehe Anm. 14.

³⁶ HARTING, S.-B. dtsh. Akad. Wiss. Berlin, math.-naturwiss. Kl. **1948**, Nr. 4, S. 7 bis 9.

³⁷ KUBLITZKY, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Egbd., Berlin 1936, S. 1469.

³⁸ KUBLITZKY, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Egbd., Berlin 1936, S. 1468.

³⁹ F. F. MARTENS, zit. bei L.-B. V. Aufl., II. Bd., Berlin 1923, S. 913.

⁴⁰ F. F. MARTENS, zit. bei P. WULFF, siehe Anm. 3.

⁴¹ P. WULF und ANDERSON, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Egbd., Berlin 1936, S. 1478.

⁴² KUBLITZKY, siehe Anm. 19.

⁴³ KUBLITZKY, zit. bei L.-B. V. Aufl., III. Egbd., Berlin 1936, S. 1470.

⁴⁴ E. G. SCHNEIDER, Physic. Rev. **49** (1936) 341.

⁴⁵ Zit. bei L.-B. VI. Aufl., I. Bd., 4. Teil, Berlin 1955 S. 874; E. G. SCHNEIDER und H. M. O'BRIAN, Physic. Rev. **51** (1937) 293.

⁴⁶ Zit. bei L.-B. VI. Aufl., I. Bd., 4. Teil, Berlin 1955, S. 875; E. G. SCHNEIDER und H. M. O'BRIAN, vgl. Anm. 45.

⁴⁷ R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik **59** (1930) 812.

⁴⁸ A. H. PFUND, Physic. Rev. **32** (1928) 39.

⁴⁹ F. F. MARTENS, siehe Anm. 17.

⁵⁰ HANDKE, siehe Anm. 17.

⁵¹ M. HAASE, Z. Kristallogr. Mineralog. Petrogr. Abt. A **65** (1927) 509.

⁵² TROMMSDORFF, siehe Anm. 11.

⁵³ F. F. MARTENS, siehe Anm. 16.

⁵⁴ P. R. GLEASON, Proc. nat. Acad. Sci. USA **15** (1929) 551.

⁵⁵ Zit. bei L.-B. VI. Aufl., I. Bd., 4. Teil, Berlin 1955, S. 869ff.

Tabelle 12. Ultraviolette Schwerpunktschwingungen λ_s der Dispersionsgleichungen und beobachtete Resonanzlinien der Edelgase(H. u. W. = K. F. HERZFELD u. K. L. WOLF, C. = C. u. M. CUTHBERTSON⁵⁶)

	aus Dispersionsgleichungen			Res.- Linien in $m\mu$
	benutzte Disp.-Formel	p	λ_s in $m\mu$	
He	eingliedrige n. H. u. W.	1,22	48,40	58,4*
	zweigliedr. n. H. u. W.	1,19	48,04	
		0,033	58,44	
	nach Gl. (18)		67,8*	
Ne	eingliedrige nach C.	2,37	48,09	77,1*
	nach Gl. (18)		67,1*	
Ar	eingliedrige n. H. u. W.	4,58	70,80	106,7* und 104,8*
	zweigliedr. n. H. u. W.	4,59	70,29	
		0,025	102,9	
	nach Gl. (18)		100,4*	
Kr	eingliedrige n. C.	4,90	83,96	123,6* und 116,5*
	nach Gl. (18)		122,5*	
X	eingliedrige n. C.	5,61	100,14	147,0* und 129,6*
	nach Gl. (18)		151,8*	

* Siehe Tabelle 11.

Wie man aus der Tab. 12 erkennt, stimmt bei der alten *eingliedrigen* Dispersionsgleichung (2) λ_s nicht mit der beobachteten Resonanzlinie überein.

Für He und Ar wurde die Lichtbrechung bis weit in das UV. gemessen. F. K. HERZFELD und K. L. WOLF⁵⁶ haben daher für diese beiden Edelgase *zweigliedrige* Dispersionsgleichungen aufgestellt, die die gemessenen Werte der Lichtbrechung gut wiedergeben. In diesen zweigliedrigen Gleichungen entspricht die eine Schwerpunktswellenlänge praktisch der ersten starken Resonanzlinie im UV., während die andere bei keiner beobachteten kürzeren Absorptionswellenlänge liegt. Betrachtet man jedoch bei den nach der *zweigliedrigen* Dispersionsgleichung berechneten Schwerpunktswellenlängen die zugehörigen

⁵⁶ Siehe K. L. WOLF und K. F. HERZFELD, Handb. d. Physik. XX. Bd., Berlin 1928, S. 626.

p -Werte, die die Stärke der entsprechenden Schwingung berücksichtigen, dann erkennt man, daß nach diesen Gleichungen gerade die den ersten starken Resonanzlinien entsprechenden Schwerpunktswellenlängen nur sehr schwach zur Dispersion beitragen sollen.

Demgegenüber wird nach den *neuen* Gleichungen, in denen nur eine einzige Schwerpunktsfrequenz enthalten ist, die Dispersion im sichtbaren und angrenzenden ultravioletten Bereich praktisch allein von der ersten starken ultravioletten Eigenschwingung bestimmt. Außerdem gelten die neue eingliedrige Dispersionsgleichung (5) und die aus ihr sich ergebenden weiteren Gleichungen nicht nur für verdünnte einatomige Gase, sondern für beliebige Stoffe.

Besonders hervorgehoben seien noch die Dispersionen von SiO_2 und von CaCO_3 . Für SiO_2 als Glas und als Kristall (Quarz) enthalten die Tab. 6 und 7 die beobachteten Werte der Lichtbrechung (bei Quarz hier nur für den ordentlichen Strahl, also n_ω). In der Abb. 3 ist für Quarz die Dispersionsgerade sowohl für n_ω als auch für n_e dargestellt. Wegen der geringen Doppelbrechung von Quarz liegen die beiden Dispersionsgeraden für n_ω und n_e in der Abb. 3 nahe beieinander. Wie aus der Tab. 11 zu entnehmen ist, erhält man aus der gemessenen Lichtbrechung bei den zwei Wellenlängen 589 und 185 $\text{m}\mu$ nach der Gleichung (18) für den ordentlichen Strahl von Quarz $(\lambda_s)_\omega = 122,5 \text{ m}\mu$ und für den außerordentlichen Strahl $(\lambda_s)_e = 123,5 \text{ m}\mu$. Diese beiden Werte stimmen untereinander nahezu überein und zugleich auch mit der für SiO_2 -Glas aus der Lichtbrechung berechneten Schwerpunktswellenlänge $\lambda(s)_{\text{Glas}} = 123,98 \text{ m}\mu$, obgleich die Dispersionsgerade des SiO_2 -Glases infolge seiner geringeren Lichtbrechung (vgl. Abb. 3) bedeutend steiler verläuft als die Geraden für n_ω und n_e von Quarz. P. R. GLEASON (l. c.) fand aus Reflexionsmessungen ebenfalls sowohl für SiO_2 -Glas als auch für Quarz eine starke Absorptionsbande bei etwa 122 $\text{m}\mu$ (vgl. Tab. 11).

Beim Kalkspat (CaCO_3) ist bekanntlich die Doppelbrechung besonders groß. Seine Lichtbrechung ist sowohl für den ordentlichen als auch für den außerordentlichen Strahl bis 200 $\text{m}\mu$ gemessen⁵⁷. Nach der Gleichung (18) erhalten wir aus der Lichtbrechung bei 700 und bei 200 $\text{m}\mu$ für den ordentlichen Strahl $(\lambda_s)_\omega = 153,1 \text{ m}\mu$ bzw. $(1/\lambda_s^2)_\omega = 4,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}\mu^{-2}$ und für den außerordentlichen Strahl $(\lambda_s)_e = 121,0 \text{ m}\mu$ bzw. $(1/\lambda_s^2)_e = 6,85 \cdot 10^{-5} \text{ m}\mu^{-2}$. Entsprechend wird in der Abb. 3 die Abszisse von der Dispersionsgeraden für n_e bei einem bedeutend höheren

⁵⁷ Siehe Anm. 18.

Wert von $1/\lambda^2$ geschnitten, als von der Dispersionsgeraden für n_∞ . Für die Lichtbrechung beider Strahlen erhalten wir in der Abb. 3 ebenfalls deutliche Geraden, die bei Kalkspat wegen der sehr hohen Doppelbrechung weit auseinander liegen. Ebenso wie bei Quarz folgt mithin auch die Lichtbrechung von Kalkspat für *beide* Strahlen der neuen Dispersionsgleichung (10). Die neuen Näherungsgleichungen gelten also auch bei *doppelbrechenden* Stoffen, und zwar sowohl für den ordentlichen als auch für den außerordentlichen Strahl.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Form der eingliedrigen Dispersionsgleichung für den sichtbaren und angrenzenden ultravioletten Wellenbereich vorgeschlagen, die nur eine einzige Schwerpunktswellenlänge λ_s (bzw. ν_s) enthält. Die zweite Konstante der neuen Näherungsgleichung ergibt sich aus der Lichtbrechung n_∞ bei $\lambda = \infty$ bzw. bei $\nu = 0$ (ohne Berücksichtigung der ultraroten Eigenschwingungen). An Hand eines umfangreichen der Literatur entnommenen experimentellen Materials wurde festgestellt, daß die in der neuen Gleichung enthaltene Schwerpunktsfrequenz in der Regel mit der ersten starken Absorptionsfrequenz im UV. übereinstimmt oder sehr nahe bei derselben liegt.

Die neue Gleichung gibt die Dispersion sowohl der Gase als auch Flüssigkeiten, Gläser und Kristalle nahe von der ultravioletten Schwerpunktsfrequenz an über den sichtbaren Bereich nach langen Wellen zu bis zum beginnenden Einflußbereich der ersten ultraroten Eigenschwingung gut wieder. Die Differenzen zwischen beobachteter und berechneter Lichtbrechung betragen bei Flüssigkeiten und Kristallen im Gebiet der Gültigkeit der neuen Gleichung meist nicht mehr als einige Einheiten der 5. bis 4. Dezimale, bei besonders hochbrechenden Stoffen, wie z. B. Diamant, betragen die Differenzen zum Teil einige Einheiten der dritten Dezimale.

Trägt man $1/(n^2 - 1)^2$ gegen $1/\lambda^2$ auf, so erhält man für die Dispersion eine abfallende Gerade. Auf Grund dieser *linearen* Beziehung ergeben sich aus der gemessenen Lichtbrechung in einfacher Weise die beiden Konstanten n_∞ bei $\lambda = \infty$ und die Schwerpunktswellenlänge λ_s (bzw. ν_s).

Für die Abhängigkeit der wichtigen und vielfach benötigten Größe $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ von der Wellenlänge ergeben sich aus der neuen Dispersionsgleichung ähnlich einfache Beziehungen.

Die neuen Näherungsgleichungen gelten sowohl bei Gasen, als auch bei Flüssigkeiten, Gläsern und Kristallen, und zwar unabhängig von der Bindungsart zwischen den Atomen. Bei doppelbrechenden Kristallen sind die neuen Gleichungen für die Lichtbrechung sowohl des ordentlichen als auch des außerordentlichen Strahles gültig.

Der Forschungsgemeinschaft spreche ich für die erwiesene Förderung dieser Arbeit meinen besten Dank aus. Herrn Professor Dr. CLEMENS SCHAEFER danke ich für wertvolle Diskussionen.

Zur Zeit als Gast am Mineralogischen Institut der Universität Bonn

The Thermodynamic Evaluation of Alloy-Slag Equilibria

By

CARL WAGNER

With 1 figure

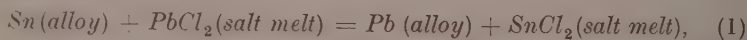
(Received 3. 4. 56)

Abstract

It is shown how the activity coefficients of the components of a binary alloy and a coexisting salt melt (slag) can be calculated from measurements of the equilibrium concentrations of the two phases and the equilibrium composition of the gas phase involving hydrogen and H_2O , H_2S , or HCl for oxide, sulfide, or chloride melts, respectively. The activity coefficients may also be calculated from measurements of the concentrations of the coexisting phases and the electromotive force of suitable galvanic cells.

I. Introduction

Equilibria between binary alloys and molten halides, oxides, or sulfides, e. g.,



have been investigated by many authors, especially in view of their practical importance for the distribution of an alloying element between a liquid metallic phase and a slag. Experimental data for a binary alloy $A-B$ may be represented by plotting the mole fraction of metal B in the alloy versus the mole fraction of the compound of metal B in the slag. In some systems, the ideal law of mass action may be used as an adequate approximation. This suggests that both phases are virtually ideal mixtures. If there are deviations from the ideal law of mass action, the question arises to what extent the deviations are due to non-ideality of the individual phases.

The general equilibrium condition may be formulated in terms of activities, or mole fractions and activity coefficients. These quantities may be deduced from vapor pressure measurements, or from the electromotive force of galvanic cells. The latter method, however, requires a sufficient difference in the nobility of the two metals involved and,

therefore, does not apply to systems in which the constituent metals have virtually equal nobilities and, therefore, a knowledge of alloy-slag equilibria is of particular practical importance.

The activity coefficients of the two components in each phase are interrelated by the Gibbs-Duhem equation. Thus, one function for each phase, e. g., the excess molar free energy¹ provides all necessary information. Without special assumptions, however, it is not possible to deduce two unknown functions, e. g., the excess molar free energy for each phase, if only one function, i. e., the composition of the slag as a function of the composition of the alloy has been determined experimentally.

It has already been shown² that the activity coefficients of individual phases may be obtained from the study of displacement equilibria involving only either activity coefficients of the metallic phase or activity coefficients of the slag. In the first place, one may investigate the equilibrium between the binary alloy and a slag containing a large excess of an inert compound so that the concentrations of the reacting constituents in the slag are very low and the relations for ideal dilute solutions apply. In the second place, one may investigate the equilibrium between the binary slag and an alloy containing a large excess of a sufficiently noble metal as an inert third component so that the concentrations of metals *A* and *B* are low. Thus far, however, no experimental data having a sufficient accuracy are available.

In this paper, it is shown that the desired activity coefficients can be obtained from determinations of the composition of the slag as a function of alloy composition, and the activity of the nonmetallic constituent for coexistence of alloy and slag as a function of alloy or slag composition. To this end, gas equilibria may be investigated. In particular, the activity of oxygen and sulfur is proportional to the H_2O/H_2 or H_2S/H_2 ratio. Similarly, the activity of chlorine is proportional to $p_{HCl}/(p_{H_2})^{1/2}$.

2. Evaluation of Alloy-Slag-Gas Equilibria

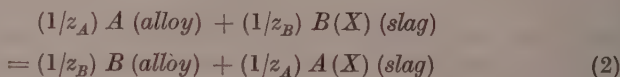
The two metals are denoted by the symbols *A* and *B*, and their electrochemical valences by z_A and z_B , respectively. The electronegative

¹ G. SCATCHARD, *Chem. Reviews* **44** (1949) 7.

² C. WAGNER, "Thermodynamik metallischer Mehrstoffsysteme" in *Handbuch der Metallphysik*, edited by G. Masing, Vol. 1, Part. 2, pp. 96 to 99 (Leipzig 1940) Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler; C. WAGNER, "Thermodynamics of Alloys", Addison-Wesley Press, Cambridge, Mass., (1952) pp. 112 to 115.

constituent of the nonmetallic phase is denoted by X , e. g., Cl , Br , O , or S , and the absolute value of its valence by z_X . The symbols for the chemical compounds of A or B and X are, therefore AX_{z_A/z_X} and BX_{z_B/z_X} and may be simplified to $A(X)$ and $B(X)$. Thus, the symbol $A(X)$ represents one gram-atom of metal A and the pertinent amount of nonmetal X . This amount of substance underlies the definition of partial molar quantities. In the case of chromium oxide, e. g., the formula $CrO_{1.5}$ is used and the partial molar free energy of chromium oxide is defined as the change in free energy on adding one „mole“ of $CrO_{1.5}$ to an infinitely large amount of oxide melt.

The equation for the reaction of one equivalent of A with one equivalent of $B(X)$ may be written as

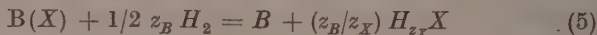
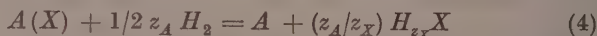


with the equilibrium condition,

$$\frac{(a_B)^{1/z_B} (a_{A(X)})^{1/z_A}}{(a_A)^{1/z_A} (a_{B(X)})^{1/z_B}} = K, \quad (3)$$

where a_A and a_B are the activities of metals A and B in the alloy phase and $a_{A(X)}$ and $a_{B(X)}$ are the activities of the compounds in the salt melt for the pure substances as reference states. Analogous symbols are chosen for the mole fractions (N_A , etc.) and the activity coefficients (f_A , etc.). K is the mass action constant.

In addition, we consider the equilibria with hydrogen and the compound $H(X)$ in the gas phase



with the equilibrium conditions

$$\frac{a_A (p_{H(X)})^{z_A/z_X}}{a_{A(X)} (p_{H_2})^{z_A/2}} = K_A \quad (6)$$

$$\frac{a_B (p_{H(X)})^{z_B/z_X}}{a_{B(X)} (p_{H_2})^{z_B/2}} = K_B \quad (7)$$

which combined with each other give Eq. (3).

Replacing activities in Eqs. (6) and (7) by the products of mole fractions and activity coefficients, we obtain

$$[f_A/f_{A(X)}] C_A = K_A \quad (8)$$

$$[f_B/f_{B(X)}] C_B = K_B \quad (9)$$

where C_A and C_B are the concentration-partial pressure quotients for reactions (4) and (5) defined as

$$C_A = \frac{N_A (p_{H(X)})^{z_A/z_X}}{N_{A(X)} (p_{H_s})^{z_A/2}} \quad (10)$$

$$C_B = \frac{N_B (p_{H(X)})^{z_B/z_X}}{N_{B(X)} (p_{H_s})^{z_B/2}} \quad (11)$$

If C_A has been determined experimentally for various compositions of the alloy and the salt melt, we may obtain the difference φ_A of the logarithms of the activity coefficients f_A and $f_{A(X)}$ as

$$\varphi_A \equiv \ln f_{A(X)} - \ln f_A = \ln (C_A/K_A) \quad (12)$$

and likewise

$$\varphi_B \equiv \ln f_{B(X)} - \ln f_B = \ln (C_B/K_B) \quad (13)$$

where the auxiliary values φ_A and φ_B are determined by the concentration-partial pressure quotients C_A and C_B and their limiting values K_A and K_B for pure A and pure B , respectively. Thus the values of φ_A and φ_B as functions of alloy and slag composition are known, if the equilibria (4) and (5) have been investigated experimentally.

Differentiating Eqs. (12) and (13) at constant temperature T and constant total pressure P , we obtain

$$[d\varphi_A = d \ln f_{A(X)} - d \ln f_A]_{P,T} \quad (14)$$

$$[d\varphi_B = d \ln f_{B(X)} - d \ln f_B]_{P,T} \quad (15)$$

In addition, we have the GIBBS-DUHEM equations for each phase,

$$[(1 - N_B) d \ln f_A + N_B d \ln f_B = 0]_{P,T} \quad (16)$$

$$[(1 - N_{B(X)}) d \ln f_{A(X)} + N_{B(X)} d \ln f_{B(X)} = 0]_{P,T} \quad (17)$$

Eqs. (14) to (17) represent a system of four equations involving the unknowns $d \ln f_A$, $d \ln f_B$, $d \ln f_{A(X)}$, and $d \ln f_{B(X)}$. Solving for

these unknowns, we have

$$d \ln f_A = \frac{N_B [(1 - N_{B(X)}) d\varphi_A + N_{B(X)} d\varphi_B]}{N_{B(X)} - N_B} \quad (18)$$

$$d \ln f_B = \frac{-(1 - N_B) [(1 - N_{B(X)}) d\varphi_A + N_{B(X)} d\varphi_B]}{N_{B(X)} - N_B} \quad (19)$$

$$d \ln f_{A(X)} = \frac{N_{B(X)} [(1 - N_B) d\varphi_A + N_B d\varphi_B]}{N_{B(X)} - N_B} \quad (20)$$

$$d \ln f_{B(X)} = \frac{-(1 - N_{B(X)}) [(1 - N_B) d\varphi_A + N_B d\varphi_B]}{N_{B(X)} - N_B} \quad (21)$$

Integrating Eqs. (18) and (20) by parts with $N_B = 0$, $N_{B(X)} = 0$, $f_A = 1$, $f_{A(X)} = 1$ as the lower limit, we obtain

$$\ln f_A = \frac{N_B (1 - N_{B(X)}) \varphi_A + N_B N_{B(X)} \varphi_B}{N_{B(X)} - N_B} - (I_1 - I_2) \quad (22)$$

$$\ln f_{A(X)} = \frac{(1 - N_B) N_{B(X)} \varphi_A + N_B N_{B(X)} \varphi_B}{N_{B(X)} - N_B} - (I_1 - I_2) \quad (23)$$

where

$$I_1 = \int_0^{N_{B(X)}} \frac{N_{B(X)} (1 - N_{B(X)}) \varphi_A + (N_{B(X)})^2 \varphi_B}{(N_{B(X)} - N_B)^2} dN_B \quad (24)$$

$$I_2 = \int_0^{N_{B(X)}} \frac{N_B (1 - N_B) \varphi_A + (N_B)^2 \varphi_B}{(N_{B(X)} - N_B)^2} dN_{B(X)} \quad (25)$$

Similarly, integrating Eqs. (19) and (21) by parts with $N_B = 1$, $N_{B(X)} = 1$, $f_B = 1$, $f_{B(X)} = 1$ as the upper limit, we obtain

$$\ln f_B = - \frac{(1 - N_B) (1 - N_{B(X)}) \varphi_A + (1 - N_B) N_{B(X)} \varphi_B}{(N_{B(X)} - N_B)} - (I_3 - I_4) \quad (26)$$

$$\ln f_{B(X)} = - \frac{(1 - N_B) (1 - N_{B(X)}) \varphi_A + N_B (1 - N_{B(X)}) \varphi_B}{(N_{B(X)} - N_B)} - (I_3 - I_4) \quad (27)$$

where

$$I_3 = \int_{N_B}^1 \frac{(1 - N_{B(X)})^2 \varphi_A - N_{B(X)} (1 - N_{B(X)}) \varphi_B}{(N_{B(X)} - N_B)^2} dN_B \quad (28)$$

$$I_4 = \int_{N_{B(X)}}^1 \frac{(1 - N_B)^2 \varphi_A + N_B (1 - N_B) \varphi_B}{(N_{B(X)} - N_B)^2} dN_{B(X)} \quad (29)$$

According to MARGULES³ the dependence of the activity coefficients f_A and $f_{A(X)}$ on the composition of the alloy and the slag, respectively, may be represented by the series expansions

$$\ln f_A = 1/2 \alpha_2' N_B^2 + 1/3 \alpha_3' N_B^3 \dots \quad (30)$$

$$\ln f_{A(X)} = 1/2 \alpha_2'' N_{B(X)}^2 + 1/3 \alpha_3'' N_{B(X)}^3 \dots \quad (31)$$

where α_2' , α_3' , etc., and α_2'' , α_3'' , etc., are constant coefficients.

Introducing Eqs. (30) and (31) into Eq. (12) and substituting Eq. (12) in Eqs. (22) to (25), one can show that the first terms on the right-hand side of Eqs. (22) and (23) vanish for $N_B = 0$, $N_{B(X)} = 0$, and the integrands in Eqs. (24) and (25) are finite if $N_B = 0$, $N_{B(X)} = 0$, although the denominator tends to infinity. Thus the integrals in Eqs. (24) and (25) are evaluable. The same is true for the integrals in Eqs. (28) and (29).

In a system in which metal B is less noble than metal A , the relation between $N_{B(X)}$ and N_B is qualitatively represented by the curve in Fig. 1. Unless the value of K is close to unity, there are essentially two branches of the $N_{B(X)} - N_B$ curve. Branch I represents the equilibrium between A -rich alloy and slag whose composition varies between $N_{B(X)} = 0$ and $N_{B(X)} = N_{B(X)}^*$, and branch II represents the equilibrium between $B(X)$ -rich slag and alloy whose composition varies between $N_B = N_B^*$

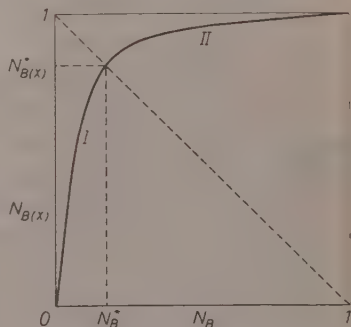


Fig. 1. Mole fraction $N_{B(X)}$ as a function of mole fraction N_B if metal B is less noble than metal A

³ M. MARGULES, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., IIa, 104 (1895) 1234.

and $N_B = 1$. The mole fractions N_B^* and $N_{B(X)}^*$ are determined by the intersection of the $N_{B(X)} - N_B$ curve and the diagonal interconnecting the upper left-hand corner and the lower right-hand corner in Fig. 1 corresponding to the relation

$$N_B^* = 1 - N_{B(X)}^*. \quad (32)$$

Along branch *I* it is essentially the composition of the slag which varies and changes in the values of φ_A and φ_B are determined essentially by the variations of $f_{A(X)}$ and $f_{B(X)}$ as follows readily from Eqs. (12) (13). Thus information regarding deviations from ideality of the slag and the numerical values of $f_{A(X)}$ and $f_{B(X)}$ are to be derived mainly from branch *I*.

Conversely, deviations from ideality of the alloy are essentially deduced from branch *II*.

In view of these remarks, a limited evaluation is possible even if only one of the two branches has been investigated.

3. Evaluation of Electromotive Force Measurements

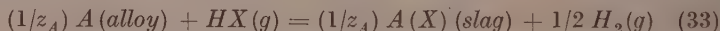
Instead of using gas equilibrium measurements, we may evaluate emf measurements for the galvanic cell



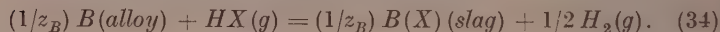
where *X* denotes *Cl* or *Br*.

The alloy on the left-hand side is supposed to be in equilibrium with the $A(X) - B(X)$ melt which is used as electrolyte and is supposed to exhibit predominantly ionic conduction. The mixture of HX and H_2 is supposed to provide a well-defined halogen partial pressure at the right-hand electrode, which is also obtainable by using an atmosphere of chlorine or bromine, but in general, use of a $HX-H_2$ mixture seems preferable, especially for experimental reasons. The reducing power of the H_2-HX mixture is supposed to be sufficiently low so that reduction of salt melt to alloy does not take place.

On passing one faraday across cell *I*, we have as virtual cell reactions either



or



Both formulations are thermodynamically equivalent since equilibrium between alloy and slag is assumed.

In view of Eqs. (33) and (34) the emf E of cell I is given by the equivalent equations

$$-E\mathbf{F} = (1/z_A) \bar{F}_{A(X)} + 1/2 \bar{F}_{H_2} - (1/z_A) \bar{F}_A - \bar{F}_{HX} \quad (35)$$

$$-E\mathbf{F} = (1/z_B) \bar{F}_{B(X)} + 1/2 \bar{F}_{H_2} - (1/z_B) \bar{F}_B - \bar{F}_{HX} \quad (36)$$

where \bar{F}_A , \bar{F}_B , etc., denote the partial molar free energies of the reactants and reaction products in Eqs. (33) and (34).

Eqs. (35) and (36) may be rewritten as

$$\begin{aligned} -E\mathbf{F} = (1/z_A) [F_{A(X)}^\circ + RT \ln a_{A(X)} - F_A^\circ - RT \ln a_X] \\ + 1/2 \bar{F}_{H_2} - \bar{F}_{HX} \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} -E\mathbf{F} = (1/z_B) [F_{B(X)}^\circ + RT \ln a_{B(X)} - F_B^\circ - RT \ln a_B] \\ + 1/2 \bar{F}_{H_2} - \bar{F}_{HX} \end{aligned} \quad (38)$$

where F_A° , F_B° , etc., are the respective standard molar free energies.

As a limiting case we have cell I with pure metal A and pure compound $A(X)$ whose emf E_A is given by

$$-E_A\mathbf{F} = (1/z_A) [F_{A(X)}^\circ - F_A^\circ] + 1/2 \bar{F}_{H_2} - \bar{F}_{HX}. \quad (39)$$

Similarly, the emf E_B of cell I with pure metal B and pure compound $B(X)$ is given by

$$-E_B\mathbf{F} = (1/z_B) [F_{B(X)}^\circ - F_B^\circ] + 1/2 \bar{F}_{H_2} - \bar{F}_{HX}. \quad (40)$$

Upon subtracting corresponding sides of Eqs. (37) and (39), replacing activities by the products of activity coefficients, regrouping, and introducing φ_A defined in Eq. (12), we obtain

$$\varphi_A = \ln f_{A(X)} - \ln f_A = -z_A(E - E_A)\mathbf{F}/RT - \ln(N_{A(X)}/N_A). \quad (41)$$

Likewise we obtain from Eqs. (38), (40), and (13)

$$\varphi_B = \ln f_{B(X)} - \ln f_B = -z_B(E - E_B)\mathbf{F}/RT - \ln(N_{B(X)}/N_B). \quad (42)$$

Thus it is possible to obtain the quantities φ_A and φ_B not only from alloy-slag-gas equilibrium measurements but also from emf measurements in combination with determinations of the equilibrium compo-

sitions of the alloy and the slag. Upon substitution of the values φ_A and φ_B in Eqs. (22) to (29), the activity coefficients of the components of the alloy and the slag may be calculated.

4. Concluding Remarks

In the foregoing considerations, it is assumed that the alloy coexisting with slag does not contain an appreciable amount of the non-metallic element X . Moreover, it is assumed that the slag can be regarded as a quasi-binary system with definite valences of the metals A and B . The actual situation may be more involved. For instance, liquid $Fe-Co$ alloys coexisting with liquid $Fe-CoO$ slag contain a small amount of oxygen, and the oxygen-to-metal ratio in the slag is slightly greater than unity, depending on the iron-to-cobalt ratio. From a practical point of view, the effect of the presence of oxygen in the alloy is negligible, but the presence of excess oxygen in the slag may require modifications of the foregoing equations.

The GIBBS-DUHEM equation for the slag involving excess oxygen reads

$$N_{FeO} d\bar{F}_{FeO} + N_{CoO} d\bar{F}_{CoO} + N_O d\bar{F}_O = 0 \quad (43)$$

where N_O denotes the mole fraction of excess oxygen and \bar{F}_O its partial molar free energy, which may be measured by the equilibrium H_2O/H_2 partial pressure ratio. The variations of the partial molar free energies in Eq. (43) may be rewritten as

$$d\bar{F}_{FeO} = RT(d \ln N_{FeO} + d \ln f_{FeO}) \quad (44)$$

$$d\bar{F}_{CoO} = RT(d \ln N_{CoO} + d \ln f_{CoO}) \quad (45)$$

$$d\bar{F}_O = RT d \ln (p_{H_2O}/p_{H_2}). \quad (46)$$

Upon substitution of Eqs. (44) to (46) in Eq. (43), we obtain an equation similar to Eq. (17) but with small additional terms accounting for the presence of excess oxygen in the slag. This equation, in which all quantities including the mole fraction of excess oxygen are obtainable from experiments except for $d \ln f_{FeO}$ and $d \ln f_{CoO}$, may be used in the same manner as Eq. (17) has been used in order to obtain Eqs. (22) to (29). For the integration we may let $f_{FeO} = 1$ for a slag coexisting with pure iron, and $f_{CoO} = 1$ for a slag coexisting with pure cobalt. Thus it is possible to calculate the activity coefficients f_{Fe} .

f_{Co} , f_{FeO} , and f_{CoO} from experimental data over the whole range of composition of the alloy and the slag. It must be recalled, however, that the activity coefficients f_{FeO} and f_{CoO} for the slag refer to a slag involving a variable concentration of excess oxygen, which is determined by the equilibrium between alloy and slag.

Acknowledgement

Support of this work by the American Iron and Steel Institute is gratefully acknowledged.

Department of Metallurgy, Massachusetts Institute of Technology Cambridge,
Massachusetts

Untersuchungen zur quantenmechanischen und klassischen Deutung des anomalen Diamagnetismus des Graphits

Von

A. KNAPPWOST

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 5. 4. 56)

Theoretische Überlegungen zeigen, daß die klassische Deutung des anomalen Diamagnetismus mit der quantenmechanischen Theorie nicht verträglich ist. Zur experimentellen Entscheidung des Problems, ob die verschiedentlich behauptete Koexistenz beider Theorien zutrifft, wird die diamagnetische Suszeptibilität χ von durch Sammelkristallisation zwischen 1500°C und 3000°C erhaltenen Graphiten verschiedener Teilchengröße A gemessen. Die gefundene, durch eine Potenzfunktion $\chi = \text{const.} \cdot A^n$ approximierbare Beziehung mit $n < 1$ schließt die klassische Deutung des Zustandekommens des anomalen Diamagnetismus durch ausgedehnte Elektronenbahnen aus.

Die über ein weites Gebiet verfolgte Funktion ermöglicht eine leichte und genaue Bestimmung der Teilchengröße des Graphits aus der magnetischen Suszeptibilität und kann daher zum Studium der Kinetik des Graphitwachstums dienen.

Eine Theorie des anomalen Diamagnetismus, wie er z. B. beim Wismut, den γ -Phasen^{1, 2, 3, 4, 5, 6} und beim Graphit auftritt, haben frühzeitig EHRENFEST⁷ und RAMAN⁸ auf dem Boden der klassischen Physik versucht. Sie knüpft unmittelbar an die WEBER-LANGEVINSche

¹ C. S. SMITH, *Physica* **6** (1935) 47.

² A. KNAPPWOST und H. NOWOTNY, *Z. Metallkunde* **33** (1941) 153.

³ H. NOWOTNY und H. BITTNER, *Mh. Chem. Österr. Akad. d. Wiss.*, **81** (1950) 887.

⁴ H. BITTNER und H. NOWOTNY, *Mh. Chem. Österr. Akad. d. Wiss.*, **83** (1952) 1308.

⁵ H. WITTE in „Zur Struktur und Materie der Festkörper“, S. 272, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1952).

⁶ H. KLEE und H. WITTE, *Z. physik. Chem.* **202** (1954) 352.

⁷ P. EHRENFEST, *Physica* **5** (1925) 388.

⁸ C. V. RAMAN, *Nature* **123** (1929) 945; **124** (1929) 412.

Theorie des normalen Diamagnetismus an, die eine Proportionalität zwischen diamagnetischer Molsuszeptibilität χ_{Mol} und mittlerem Bahnradienquadrat $\sum_i \bar{\rho}^2 i^2$ fordert.

$$\chi_{Mol} = - \frac{N_L e^2}{4 c^2 m} \sum_i \bar{\rho}^2 i^2 \quad (1)$$

N_L : LOSCHMIDTSche Zahl

m : Elektronenmasse

e : Elementarladung in elektrostatischen $c \cdot g \cdot s$ -Einheiten

c : Lichtgeschwindigkeit

Zur Erklärung der großen Suszeptibilitätswerte des anomalen Diamagnetismus wurden ausgedehnte, gleichzeitig mehrere Atomrümpfe umschlingende Elektronenbahnen angenommen. Das Fehlen einer Überhöhung der Atomwärme z. B. des Wismuts in dem Temperaturgebiet, in dem der anomale Diamagnetismus stark abfällt, weist schon darauf hin, daß es sich beim anomalen Diamagnetismus nicht um einen Elektronenhüllen-Diamagnetismus handelt. Er ist vielmehr nichtlokalisierten Elektronen zuzuordnen, wofür auch sein ausschließliches Vorkommen in metallischen oder halbmatalischen Elementen und Verbindungen spricht.

Die Krümmung der Bahnen solcher quasifreier Elektronen im Magnetfeld zu Kreis- bzw. Schraubenbahnen kann aber klassisch keinen Diamagnetismus bewirken. Zum Beweise suchen wir eine Beziehung zwischen der diamagnetischen Molsuszeptibilität χ_{Mol} und Energieänderung der Substanz im Magnetfeld, die wir am einfachsten durch Berechnung der Arbeit dE für den Transport eines Volumelementes dv eines Stoffes der Volumsuszeptibilität κ aus dem feldfreien Raum bis zum Ort a der Feldstärke \mathfrak{H}_a gewinnen. Diese ist:

$$\frac{dE}{dv} = \int_0^a \kappa \mathfrak{H} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \xi} d\xi = \kappa \int_0^{\mathfrak{H}_a} \mathfrak{H} d\mathfrak{H} = \frac{\kappa}{2} \mathfrak{H}^2 a^2. \quad (2)$$

Für ein Molvolumen der diamagnetischen Substanz ist demnach die Energieänderung des Systems (des Molvolumens)

$$\Delta E = - \frac{\chi_{Mol} \mathfrak{H}_a^2}{2}. \quad (3)$$

Das Minuszeichen in Gl. (3) ergibt sich dadurch, daß im Falle einer diamagnetischen Substanz ($\chi_{Mol} < 0$) dem System Energie zugeführt wird, also $\Delta E > 0$ sein muß. Dieser Energiezuwachs ΔE ist identisch mit einer normalerweise durch die LARMOR-Präzession gegebenen

Zunahme der Enthalpie ΔH des Systems, die bei Vernachlässigung magnetostriktiver Effekte gleich der Zunahme der inneren Energie ΔU ist.

$$\Delta E \equiv \Delta H = \Delta U = - \frac{\chi_{\text{Mol}} \mathfrak{H}_0^2}{2} \quad (4)$$

Da durch das Magnetfeld die Bahn der Elektronen zwar gekrümmt, ihre kinetische Energie wegen Kraft_{magnetisch} \perp Bahn nicht vermehrt wird, folgt aus Gl. (4), daß klassisch durch die Aufspulung der Elektronenbahnen das Zustandekommen eines Diamagnetismus freier Elektronen nicht verstanden werden kann. Dagegen läßt sich nach LANDAU⁹ die Entstehung eines Elektronengasdiamagnetismus quantenmechanisch deduzieren. Er ist die Folge der Quantelung der Kreis- und Schraubenbahnen und damit der periodischen Bewegung der Elektronen im Magnetfeld. Nehmen wir z. B. das Magnetfeld in der z-Richtung liegend an, so ergeben sich als Projektionen der Elektronenbahnen auf die x, y -Ebene Kreisbahnen konstanter Geschwindigkeit. Die Energie E eines Elektrons mit dem Impuls p und der Masse m ist dann als zusammengesetzt aus

$$E = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 (y - y_0)^2 \quad (5)$$

zu betrachten, wobei die Kreisfrequenz ω gegeben ist durch

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{e|\mathfrak{H}|}{mc}. \quad (6)$$

Die Summe $\frac{p_y^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega^2 (y - y_0)^2 = E_0$ ist identisch mit der Energie eines um den Punkt y_0 schwingenden harmonischen Oszillators, der nur die folgenden diskreten Energiewerte annehmen kann.

$$E_0 = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu = 2\mu_0 \mathfrak{H} \left(n + \frac{1}{2}\right). \quad (7)$$

Nur um einen späteren Vergleich mit der paramagnetischen Suszeptibilität des Elektronengases zu ermöglichen, pflegt man $\frac{e\mathfrak{H}}{mc}$ in Gl. (6) wegen

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{4\pi c \cdot m} \quad (8)$$

durch $\frac{2\mu_0}{h} \mathfrak{H}$ zu ersetzen. So kommt das BOHRsche Magneton μ_0 in die Gl. (7), ohne daß der Spin des Elektrons für das Phänomen des Diamagnetismus des Elektronengases eine Rolle spielt.

⁹ L. LANDAU, Z. Physik 64 (1930) 629.

Das Magnetfeld bewirkt nun hier eine Energieänderung und zwar dadurch, daß alle ohne Magnetfeld zwischen $2\mu_0 \oint n$ und $2\mu_0 \oint (n + 1)$ liegenden Zustände in den dazwischen liegenden Zustand $2\mu_0 \oint (n + \frac{1}{2})$ hoher Entartung springen. Für $kT \gg \mu_0 \oint$ liefert die Theorie¹⁰

$$\Delta U = \frac{(\mu_0 \oint)^2}{3} D(\zeta) \quad (9)$$

$D(\zeta)$: Eigenwertdichte bei der Grenzenergie ζ .

Daraus wird nach Gl. (4)

$$\chi_{Mol} = -\frac{2}{3} \mu_0^2 D(\zeta). \quad (10)$$

Die Berücksichtigung des periodischen Gitterpotentials, in der BRILLOUINSCHEN Betrachtungsweise die Aufspaltung des quasikontinuierlichen Energiespektrums der Elektronen in Energiebänder, macht bei Beibehaltung der NEWTONSchen Bewegungsgleichung: Beschleunigung = Kraft durch Masse

$$\frac{d^2 \beta}{dt^2} = \frac{\mathfrak{F}}{m} \quad (11)$$

die Einführung einer effektiven Elektronenmasse m^* nötig, die innerhalb eines Bandes die verschiedensten Werte, z. B. auch negative am oberen Rand des Bandes, annehmen kann. Als Freiheitszahl f wird definiert

$$f \equiv \frac{m}{m^*}. \quad (12)$$

Wir begnügen uns hier mit dem Hinweis, daß m^* von der Wellenzahl abhängt und Tensorcharakter hat¹¹ und finden mit m^* die zu Gl. (5) analoge Gleichung

$$E = \frac{p_x^2}{2m_x^*} + \frac{p_y^2}{2m_y^*} + \frac{m_y^*}{2} \omega_1^2 (y - y_0)^2 \quad (13)$$

und für die Kreisfrequenz

$$\omega_1 = \frac{e \oint}{m c} (f_x \cdot f_y)^{\frac{1}{2}}. \quad (14)$$

Speziell bei großen Freiheitszahlen, also kleinen effektiven Elektronenmassen m^* am Boden eines Bandes, die den anomalen Diamagnetismus

¹⁰ L. Landau, loc. cit. Eine strenge Behandlung des Problems, das wir nicht weiter zu verfolgen brauchen, findet sich bei A. H. WILSON, „The Theory of Metals“, Cambridge 1953.

¹¹ Vgl. etwa H. FRÖHLICH, „Elektronentheorie der Metalle“, Berlin 1936.

bewirken, wird $\omega_1 > \omega$. Der Krümmungsradius r_1 der Kreis- bzw. Schraubenbahn ist wegen

$$r = \frac{c \cdot m v}{e |\mathfrak{H}|} \quad (15)$$

v : Geschwindigkeit der Elektronen

aber keineswegs größer als der für quasifreie Elektronen.

Trotz dieser Konsequenz der quantenmechanischen Theorie gegenüber der klassischen Deutung des anomalen Diamagnetismus, die $r_1 > r$ forderte, wird nun überraschenderweise vielfach angenommen, daß die klassische und die quantenmechanische Deutung des anomalen Diamagnetismus miteinander verträglich seien¹², wobei wohl gerade die Kristallstruktur des Graphits zu einer solchen Annahme verleiten könnte.

Zwar kommt man ganz analog zu den Verhältnissen bei den Polyenen, bei denen mit zunehmender Kettenlänge der erste angeregte Zustand immer näher an den Grundzustand heranrückt und die überraschend gut durch die Annahme der Freibeweglichkeit der π -Elektronen in einem linearen Kasten theoretisch behandelt werden konnten¹³, auch bei den Homologen des Benzols mit zunehmender Ringzahl über Lichtabsorptionsgebiete im Sichtbaren (etwa beim Coronen) schließlich zu extrem kleinen Energieunterschieden zwischen den einzelnen Zuständen, also zur metallischen Leitfähigkeit des Graphits in den Schichten seines Gitters. Doch führt diese Freibeweglichkeit der Elektronen, wie wir eingangs dargelegt haben (Gl. 4), keineswegs von vornherein zum anomalen Diamagnetismus, sondern zu einem je nach dem Betrag von m^* mehr oder weniger „normalen“ Diamagnetismus des Elektronengases (neben dessen Paramagnetismus). Daß die Existenz freibeweglicher Elektronen für das Auftreten des anomalen Diamagnetismus nicht hinreichend ist, sondern daß seine Entstehung an ganz bestimmte strukturelle Bedingungen geknüpft ist, die zu einer kleinen effektiven Elektronenmasse führen, geht schon daraus hervor, daß die konstitutiven Zusatzglieder λ bei der Zusammensetzung der diamagnetischen Suszeptibilität aromatischer Verbindungen aus Atominkrementen nach PASCAL¹⁴ viel zu klein sind, als daß es berechtigt wäre,

¹² Vgl. etwa W. HUME-ROTHERY, „Atomic Theory for Students of Metallurgy“, London 1952.

¹³ Vgl. etwa H. HARTMANN, „Die chemische Bindung“, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955.

¹⁴ Vgl. etwa W. KLEMM, „Magnetochemie“, Leipzig 1936.

daraus auf einen starken, kontinuierlich mit der Ringzahl zunehmenden Diamagnetismus (natürlich pro Gramm-Atom jedes C -Atoms gerechnet) zu schließen, der überdies gern zum Beweis der Weitläufigkeit der den Ringen gemeinsam angehörenden π -Elektronen angeführt wird. Die magnetischen Erscheinungen sind hier durchaus nicht so signifikant wie die der Verlagerung der Lichtabsorptionsgebiete.

Schließlich sei noch bemerkt, daß trotz Beibehaltung der metallischen Leitfähigkeit in den Schichten der anomale Diamagnetismus des Graphits genau so empfindlich wie der des Wismuts gegenüber Änderung des Füllungsgrades der BRILLOUIN-Zonen ist (z. B. bei Einlagerung von K -Atomen), daß also auch hier die Weitläufigkeit der Elektronen nicht a priori zum anomalen Diamagnetismus führt.

Die Frage nach der Koexistenz von quantenmechanischer und klassischer Deutung des anomalen Diamagnetismus läßt sich nun durch Messung der Teilchengrößenabhängigkeit des anomalen Diamagnetismus klären. Wenn nämlich die klassische Deutung des anomalen Diamagnetismus zuträfe oder wenigstens koexistenzfähig mit der quantenmechanischen Theorie wäre, dann müßte der Verlauf der diamagnetischen Suszeptibilität bei sehr kleinen Teilchengrößen durch die Begrenzung der hypothetischen ausgedehnten Elektronenbahnen durch die Kristallitgröße bestimmt sein.

Nun ist schon verschiedentlich ein Einfluß der Teilchengröße auf die magnetische Suszeptibilität festgestellt worden. Doch werden die Ergebnisse wegen eines möglichen starken Oxydeinflusses als nicht hinreichend gesichert angesehen¹⁵. Graphite lassen sich in reduzierender Atmosphäre aber so herstellen, daß ein Oxydeinfluß ausgeschlossen werden kann. In neuerer Zeit hat PINNICK¹⁶ die Teilchengrößenabhängigkeit der Suszeptibilität von Graphiten untersucht und die Meßpunkte um eine einfache Kurve verteilt liegend gefunden, ihre Krümmung, auf die es zur Prüfung der Theorie entscheidend ankommt, aber leider nicht angegeben. Überdies sind die Suszeptibilitäten von ihm mit der einfachen Zylindermethode gemessen worden, für die damals noch kein geeignetes Diagramm zur einwandfreien Ausschaltung des Einflusses der hier praktisch immer vorhandenen ferromagnetischen Verunreinigungen vorlag¹⁷. Wegen der Möglichkeit, die Kristallit-

¹⁵ W. KLEMM, loc. cit., ferner O. v. AUWERS, MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, Braunschweig 1934.

¹⁶ H. T. PINNICK, Physic Rev. (2) **91** (1953) 228.

¹⁷ A. KNAPPWOST, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **59** (1955) 561.

größe beim Graphitierungsprozeß nahezu kontinuierlich zu steigern und damit die gesuchte Funktion durch Meßpunkte dicht belegen zu können, stellten wir uns die Aufgabe, Graphite sehr verschiedener Kristallitgröße durch Sammelkristallisation herzustellen und die Teilchengrößenfunktion der magnetischen Suszeptibilität bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen.

Herstellung der Graphite durch Sammelkristallisation

Als Ausgangsmaterial diente durchweg eine im wesentlichen Petrolkoks enthaltende sogenannte Formkohle¹⁸, die in Rundstäben von 0,8 cm \varnothing und 5 cm Länge vorlag. Ihre magnetische Massenssuszeptibilität war $\chi = -1,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ und die Ausdehnung der Kristallite in Richtung der hexagonalen Achse etwa 50 Å. Aus noch kleineren Kristalliten, deren Größe nicht mehr röntgenographisch, aber magnetisch durch Extrapolation der später ermittelten Funktion zu etwa 20 Å bestimmt werden konnte, bestand eine aus Glyzerinkohle und Saccharose als Bindemittel gepreßte und mehrere Tage unter N_2 bei etwa 600°C behandelte Formkohle.

Zur Graphitierung wurden die Proben in verschlossene Kohletiegel in Holzkohle eingepackt und im Kohlerohröfen nach TAMMANN verschiedenen Temperaturen ausgesetzt. Abb. 1 gibt für eine roh mit einer

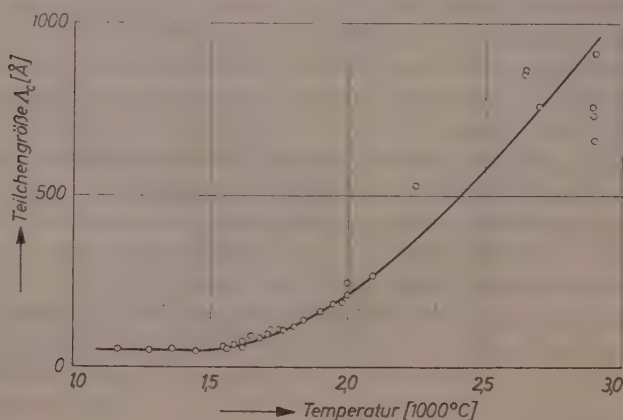


Abb. 1. Erreichte Teilchengröße der Graphite bei einer etwa 1stündigen Temperung von Petrolkoks bei verschiedenen Temperaturen.

¹⁸ Der Firma C. Conradty, Nürnberg, sind wir für die Überlassung von Formkohlen und Graphitblöcken zu Dank verpflichtet.

Stunde normierte Temperzeit die erreichte, röntgenographisch ermittelte Kristallitgröße wieder. Um Teilchengrößen von etwa 1000 Å bei dieser relativ gut graphitierenden Formkohle zu erhalten, mußten Temperaturen von etwa 3000°C angewandt werden. Wir erreichten sie durch Einbau von Heizrohren, die dem Transformator elektrisch gut angepaßt waren und radial und achsial zusammengedrückte Heizzonen besaßen. Die getemperten Proben wurden dann auf 0,45 cm ϕ abgedreht und bekamen eine Länge von 4 cm. Hartnäckig haftender Stahlabrieb ließ sich nach Entfettung der Stäbe mit absolutem Alkohol durch Behandeln mit verdünnter HCl und nachfolgendes gründliches Wässern größtenteils entfernen.

Röntgenographische Teilchengrößenbestimmung

Zur Prüfung der Theorie sollten noch Teilchen von 50 Å Ausdehnung erfaßt werden. Deshalb kam das röntgenographische Verfahren für die Teilchengrößenmessung in Betracht. Dafür stand allerdings nur eine Halbwellenapparatur mit Chromröhre zur Verfügung, wobei die β -Strahlung durch ein Vanadiumfilter absorbiert wurde. Als Aufnahmekammer diente ein Zählrohr-Interferenz-Goniometer nach BERTHOLD mit Spaltblende und angeschlossenem Tintenschreiber. Die Linearität der Anzeige des Gerätes prüften wir durch Einschieben von Absorptionsfolien in den Strahlengang nach und fanden sie für die vom Hersteller angegebenen Bereiche gut bestätigt. Das Präparat dreht sich bei diesem Gerät gegenüber dem Zählrohr mit der halben Winkelgeschwindigkeit, so daß bei entsprechender Justierung die BRAGG-BRENTANOSche Fokussierungsbedingung für alle Stellungen erfüllt ist. KOCHENDÖRFER hat diese Anordnung erstmals zur Teilchengrößenbestimmung bei plattenförmigem Präparat und photographischer Registrierung benutzt¹⁹.

Die beiden Fenster unserer Chromröhre zeigten die quadratische Projektion des Brennflecks. Wir konnten deshalb nicht die übliche Anordnung treffen, bei der der lange Brennfleck einer frei beweglichen Röhre als Eintrittsblende dient. Dieser Umstand, das Fehlen eines Gleichspannungsgenerators, die geringe Belastbarkeit der Chromröhre sowie die starke Absorption der $Cr-K_{\alpha}$ -Strahlung in Luft und Präparat ließen nur geringe Intensitäten zur Registrierung kommen, weshalb

¹⁹ U. DEHLINGER und A. KOCHENDÖRFER, Z. Kristallogr. **101** (1939) 134; Z. Metallkunde **31** (1939) 231.

wir diesen Nachteil durch Arbeiten mit relativ weit geöffneten Blenden und großer Präparatfläche ausgleichen mußten.

Das Präparat in Pulverform befand sich in einer aus Polystyrolfolie (0,05 mm) gefertigten Tasche vernachlässigbarer Absorption und hatte die Gestalt einer 1 mm starken Platte. Dadurch erhielten wir gegenüber einem unendlich dünnen (aufgestäubten) Präparat eine wesentliche Erhöhung der reflektierten Intensität und ein weitgehendes Zurücktreten der Orientierungserscheinungen. Allerdings tritt eine merkliche Verbreiterung der Linien ein, die geometrisch gegeben ist und durch eine Korrektur berücksichtigt werden muß.

Die nur von der Teilchengröße Δ herrührende Linienverbreiterung ist nach den Arbeiten von SCHERRER²⁰ und von v. LAUE²¹

$$b_A = \frac{2\pi R \eta}{\cos \vartheta \omega} \quad (16)$$

b_A : Die allein durch die Teilchengröße gegebene lineare Halbwertsbreite der Interferenzen

R : Kammerradius

ϑ : Glanzwinkel

ω : Eine Zahl vom Wert 0,5 der Dimension 1

η : v. LAUESche Maßzahl

Für letztere gilt

$$\eta(h_1 h_2 h_3) = \frac{1}{2k} \sqrt{\sum \left(\frac{b_i \mathfrak{G}}{m_i} \right)^2} \quad (17)$$

mit

$$\mathfrak{G} = \frac{\sum h_i b_i}{\sum h_i b_i}$$

wobei bedeuten

h_i die MILLERSchen Indizes der reflektierenden Netzebene

$k = \frac{2\pi}{\lambda}$; λ Wellenlänge der Strahlung

b_i Grundvektoren des reziproken Gitters

m_i Zahl der in Richtung a_i aufeinanderfolgenden Netzebenen

a_i Grundvektoren des Gitters

Die Indizierung muß in bezug auf die Form des Teilchens erfolgen, welches als Parallelepipeden angenommen wird. Sie stimmt nur dann mit der Indizierung in bezug auf die Grundvektoren überein, wenn diese parallel zu den Teilchenkanten liegen. Aus Intensitätsgründen ließen

²⁰ P. SCHERRER und R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie, Leipzig 1920.

²¹ M. v. LAUE, Z. Kristallogr. **64** (1926) 115.

sich bei uns im wesentlichen nur Interferenzen von Netzebenen der Form $(00h)$ auswerten. Wenn diese als zur hexagonalen Hauptachse senkrecht liegenden Ebenen Grundflächen eines prismatischen Teilchens sind, folgt aus Gl. (17)

$$\eta = \frac{1}{2k m_3 a_3} = \frac{\lambda}{4\pi A}. \quad (18)$$

Die Ausdehnung A_c der Teilchen in Richtung der hexagonalen Hauptachse wird dann nach Gl. (16) und Gl. (18)

$$A_c = \frac{R\lambda}{b_A \cos \vartheta}. \quad (19)$$

Die ebenfalls eine Linienverbreiterung hervorrufenden Gitterverzerrungen δ sind eine andere Funktion von ϑ ²²

$$b_\delta = 4R \frac{\delta a}{a} \operatorname{tg} \vartheta \quad \frac{\delta a}{a} : \text{relative Gitterkonstantenschwankung} \quad (20)$$

und können deshalb durch Vermessung von zwei gleichen Interferenzen verschiedener Ordnung eliminiert werden. In gleicher Weise wie Gitterverzerrungen wirkt ein Anteil verschieden großer Kristallite im Gebiet sehr kleiner Kristallitgrößen, da sich hier eine kontinuierliche Zunahme der Gitterkonstante zeigt, wie wir auch beobachtet haben. TRENDELENBURG²³ fand z. B. für Ceylongraphit $\frac{c}{2} = 3,53 \text{ \AA}$, für Azethylenruß dagegen $\frac{c}{2} = 3,39 \text{ \AA}$.

Zur Vermessung gelangten die Linien (002) und (004). Damit war eine Bestimmung der Ausdehnung der Teilchen in Richtung der hexagonalen Achse möglich.

Bei gut graphitierten Proben gelang noch die Vermessung der (310)-Linie (orthohexagonale Indizierung), so daß auch eine rohe Teilchengröße aus (310) ermittelt werden konnte, wobei allerdings wegen der Unmöglichkeit, eine höhere Ordnung dieser Interferenz zu vermessen, der Einfluß der Gitterverzerrungen nicht eliminiert werden konnte.

Wegen notwendiger Korrekturen für Zählrohrspaltweite, $\alpha_1\alpha_2$ -Aufspaltung, Präparathöhe und Präparatdicke, Fokussierungsblendenbreite, natürliche Linienbreite, die wir hier nicht in allen Einzelheiten

²² A. KOCHENDÖRFER, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A 105 (1944) 393.

²³ F. TRENDELENBURG, Z. techn. Physik 14 (1933) 489.

beschreiben können, muß auf eine spätere Arbeit mit H. BOHN verwiesen werden.

Eine strenge Fehlerdiskussion durch BOHN²⁴ ergibt nach den Gesetzen der Fehlerfortpflanzung aus den Einzelfehlern berechnete

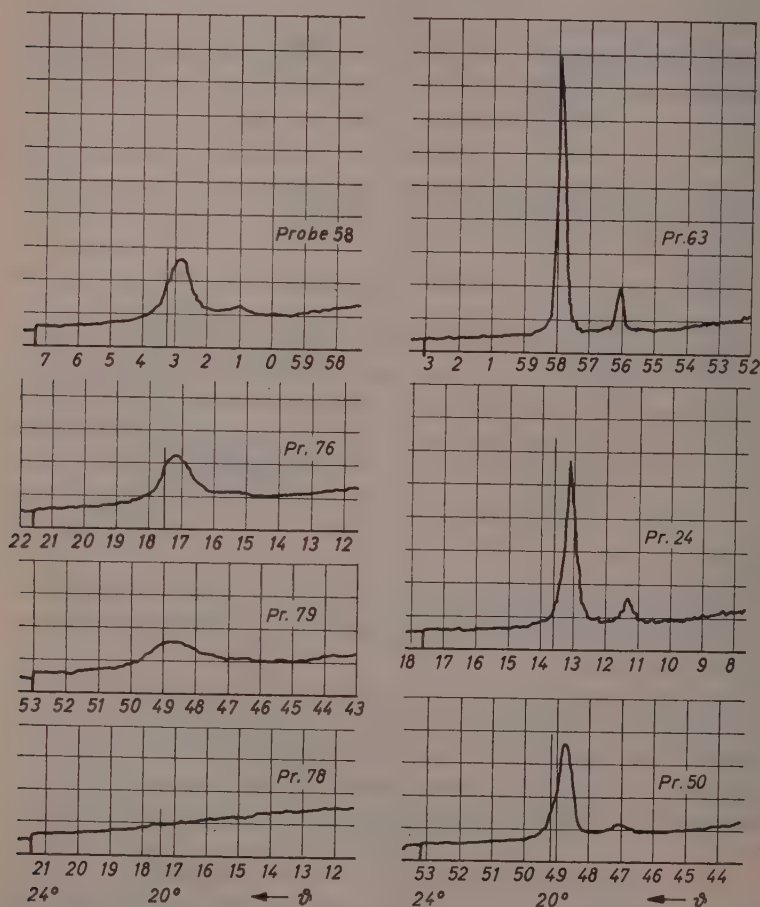


Abb. 2. Mit einem Zählrohr-Goniometer ($Cr-K_{\alpha}$ -Strahlung) gewonnene Interferenzen von Graphiten verschiedener Teilchengröße. Probe 78 ($\Lambda_0 \approx 20 \text{ \AA}$) war röntgenographisch nicht mehr zu fassen. Die Teilchengröße wurde magnetisch nach Abb. 4 bestimmt

²⁴ H. BOHN, Diplomarbeit Stuttgart 1956.

Maximalfehler (bei einsinniger ungünstiger Summierung) der Teilchengrößenbestimmung A_c von 50 bis 60 %. Die große Zahl der untersuchten Proben liefert trotzdem einen eindeutigen, genügend gesicherten Verlauf der gesuchten Funktion $\chi = f(A_c)$ (Abb. 4). In Abb. 2 sind einige mit unserem Gerät registrierte Linien wiedergegeben. Tab. 1 enthält eine Zusammenstellung der gemessenen Teilchengrößen und der zugehörigen Massensuszeptibilitäten. Der eingeklammerte Wert für A_c von Probe 78 war nur magnetisch durch Extrapolation der Kurve in Abb. 4 zu ermitteln.

Magnetische Messungen

Die magnetische Suszeptibilität der Graphitproben wurde mittels einer Variante der Zylindermethode bestimmt, wozu ein Elektromagnet mit 14 mm Abstand der kegelstumpfförmigen Polschuhe verwendet wurde. Die maximale Feldstärke betrug 12200 Oe. Die Anordnung mit horizontaler Lagerung der Probe in einem evakuierbaren Quarzrohr, das an einem horizontal in zwei Fadenpendeln gelagerten Sinterkorundstab hing, entsprach etwa der früher schon beschriebenen Apparatur²⁵. Für Messungen bei höheren Temperaturen war über die Probe ein zylindrischer Widerstandsofen geschoben. Zwischen ihm und den Polschuhen befanden sich wassergekühlte Kupferbleche, die wegen der Enge des Interferrikums (14 mm) der äußeren dünnen Ofenisolation aus Talkum-Wasserglas auf einer Länge von 7,5 cm fest anlagen, die Polschuhe hinreichend kühlten und trotzdem die Erreichung einer Temperatur der Probe von 1100°C zuließen.

Die Kräfte auf die Probe wurden kompensiert durch die Kräfte einer Kraftkompensationseinrichtung mit Spiegel und Lichtzeiger als Nullstellungsindikator. Als Kraftkompensationseinrichtung hat sich auch hier unsere Anordnung bewährt, bei der ein Oerstitstäbchen konstanter Magnetisierung I in den homogenen Feldbereich $H_{K\max}$ einer kleinen Zylinderspule eintaucht. Diese Oerstitstäbchen stellen wir her durch leichtes Erwärmen einer Mischung von Oerstitgries und Paraffin in einem Glasrohr von etwa 6 mm Innendurchmesser und Erstarrenlassen der Mischung in einem Magnetfeld (~ 5000 Oe), wobei die Achse des Glasrohres parallel zu den Feldlinien liegen muß.

²⁵ A. KNAPPWOST, Z. Metallkunde 45 (1954) 137.

Tabelle 1

Proben-Nummer	$-\chi \cdot 10^6$	$\Delta_c(002)/(004)$ in Å	$\Delta(310)$ in Å
78	0,6	(20)	
38	1,3	40	
79	1,3	45	
74	1,3	45	
40	1,4	40	
31	1,4	45	
37	1,4	45	
54	1,6	60	
75	1,9	60	
76	2,05	65	
56	21,	50	
42	2,25	75	
77	2,7	85	
58	2,9	90	
47	3,55	100	
59	3,6	100	
43	3,6	105	
60	4,0	110	
48	4,3	130	
50	4,9	180	65
49	5,0	150	
22	5,1	150	
21	5,5	190	
53	5,7	250	95
68	5,8	240	
51	6,1	200	
23	6,4	180	
66	6,65	350	410
24	6,8	240	70
65	6,8	480	500
33	7,1	430	480
28	7,2	240	340
64	7,3	380	300
72	7,45	750	650
73	7,5	650	600
70	7,5	720	650
71	7,5	910	740
69	7,55	750	630
61	7,6	360	310
30	7,6	520	570
34	7,6	950	870
63	7,7	860	680
62	7,8	850	630

In hier und im folgenden nur skalarer Schreibweise ist die Kraft K auf das Stäbchen vom Querschnitt q_K wegen

$$dK = I \cdot \frac{\partial H}{\partial x} dv = I q_K \cdot dH \quad (21)$$

H : Magnetische Feldstärke

$$K = I q_K \int_{H_{K_1}}^{H_{K_{max}}} dH = I q_K (H_{K_{max}} - H_{K_2}) = \text{const. } i \quad (22)$$

dem Spulenstrom i streng proportional, wobei Zug- oder Druckkräfte erzeugbar sind. Die Kräfte sind in kleinen Grenzen unabhängig vom Ausschlag, wenn der Bereich von $H_{K_{max}}$ bei großem Längen- Durchmesser Verhältnis der Spule hinreichend ausgedehnt und die Feldstärke H_{K_2} an der anderen Stirnseite des Stäbchens konstant ist. Bisher wählten wir $H_{K_2} = 0$; hier aber ließen wir das sonst freie Ende des Oerstitstäbchens in einen etwas schwächeren homogenen Feldbereich einer zweiten Zylinderspule tauchen. Dadurch konnten wir relativ große Feldstärken, die groß gegen die Streufeldstärken des großen Elektromagneten waren, wählen, so daß für die magnetische Abschirmung der Kraftkompensationseinrichtung ein einfacher Eisenblechmantel genügte.

Bei der magnetischen Vermessung von Festkörpern muß man immer mit der Gegenwart von Spuren ferromagnetischer Beimengungen rechnen. Sie waren auch in diesem Falle vorhanden. Da aber der Gehalt an ferromagnetischen Beimengungen gering war, schien die Zylinder-methode mit $\kappa = f \left(\frac{2H_1 - H_s}{H_1^2} \right)$ -Diagramm zur Auswertung der Meßergebnisse geeignet²⁶. Dazu hätte aber die eine Stirnseite der zylindrischen Graphitprobe in den feldfreien Raum tauchen müssen. Am Ende der 4 cm langen Probe war dagegen das Magnetfeld H_2 nicht vernachlässigbar gegen H_1 . Anstatt nun H_2 z. B. durch einen abschirmenden Eisenring auf Null zu bringen²⁷, nutzten wir diese bei großen Magnetstromstärken mit der Sättigungsfeldstärke H_s nahezu kommensurabel werdenden Feldstärken H_2 zur Erreichung einer weitgehenden Sättigung der ferromagnetischen Verunreinigungen aus.

Zur Erzielung von Geraden in einem dem $\kappa = f \left(\frac{1}{H_1 + H_2} \right)$ - bzw. $\kappa = f \left(\frac{2H_1 - H_s}{H_1^2} \right)$ -analogen Diagramm wurde ganz entsprechend

²⁶ A. KNAPPWOST, loc. cit. 17.

²⁷ A. KNAPPWOST, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 364.

wie früher²⁸ zunächst die Kraft K auf die Gesamtsubstanz mit dem Gesamtquerschnitt q berechnet, wobei die Volumsuszeptibilität κ natürlich feldstärkeabhängig wird.

$$K = \frac{\kappa q}{2} (H_1^2 - H_2^2). \quad (23)$$

Diese Kraft setzt sich zusammen aus der Kraft K_D auf die diamagnetische Grundsubstanz, charakterisiert durch κ_D und q_D

$$K_D = \frac{\kappa_D \cdot q_D}{2} (H_1^2 - H_2^2) \quad (24)$$

und der Kraft K_{fe} der in einem dünnen Zylinder vom Querschnitt q_{fe} zusammengedrängt gedachten ferromagnetischen Beimengung, die die Sättigungsfeldstärke H_s habe. K_{fe} setzt sich aus zwei Anteilen zusammen. Von H_1 bis H_s herrscht nämlich die feldstärkeunabhängige Magnetisierung J_∞ und von H_s bis H_2 ist die (nahezu) konstante quasiparamagnetische Suszeptibilität κ_c des ansteigenden Astes der Magnetisierungskurve der ferromagnetischen Beimengung wirksam. Demnach ist

$$K_{fe} = I_\infty q_{fe} (H_1 - H_s) + \frac{\kappa_c q_{fe}}{2} (H_s^2 - H_2^2). \quad (25)$$

Durch Gleichsetzen von Gl. (23) mit der Summe von Gl. (24) und Gl. (25) folgt für die Feldstärkenabhängigkeit der nach Gl. (23) berechneten Suszeptibilität κ wegen $q \simeq q_D$

$$\kappa = \kappa_D + \frac{2I_\infty q_{fe}}{q} \left[\frac{1}{H_1 + H_2} - \frac{(H_s - H_2)^2}{2H_s(H_1^2 - H_2^2)} \right]. \quad (26)$$

Wenn H_s bekannt ist, ergeben sich also in einem Diagramm

$$\kappa = f \left[\frac{1}{H_1 + H_2} - \frac{(H_s - H_2)^2}{2H_s(H_1^2 - H_2^2)} \right]$$

auf κ_D extrapolierbare Geraden.

H_s ist uns in diesem speziellen Fall bekannt. Daß die ferromagnetische Beimengung nach dem Graphitierungsprozeß unter diesen Bedingungen (schnelle Abkühlung, keine Anwesenheit von Si) wahrscheinlich als Fe_3C vorliegen würde, war von vornherein zu vermuten. Für Fe_3C ist für den Entmagnetisierungsfaktor $N = \frac{4\pi}{3} H_s = 4000 \text{ Oe}$ ²⁹.

²⁸ A. KNAPPWOST, Z. physik. Chem., Abt. A 188 (1941) 246, ferner A. KNAPPWOST, loc. cit. Nr. 17.

²⁹ A. KNAPPWOST, Z. physik. Chem., Abt. A 191 (1942) 261.

Mit diesem Wert für H_s ergaben sich im $\chi = f\left(\frac{1}{H_1 + H_2} - \frac{(H_s - H_2)^2}{2 H_s (H_1^2 - H_2^2)}\right)$ -Diagramm tatsächlich Geraden, wie Abb. 3 beweist. Alle χ -Werte wurden über die Dichte in Massensuszeptibilitäten χ umgerechnet, bzw. es wurde von vornherein die Massensuszeptibilität χ aus Masse und Länge der Probe bestimmt.

Abb. 4 gibt die aus vielen Proben ermittelte Funktion zwischen Massensuszeptibilität und Teilchengröße der Graphite für Zimmer-

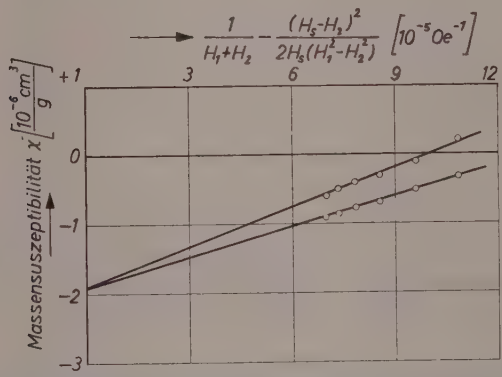


Abb. 3. Zur Auscheidung des Einflusses ferromagnetischer Beimengungen (Fe_3C) bei den Suszeptibilitätsmessungen. Mit einer Sättigungsfeldstärke $H_s = 4000 \text{ Oe}$ ergaben sich in dem gewählten Diagramm von zwei sonst gleichen Proben verschiedenen Fe_3C -Gehaltes gleiche Extrapolationswerte für die reine diamagnetische Suszeptibilität

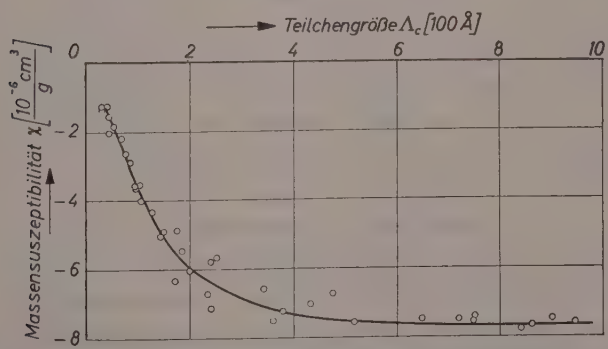


Abb. 4. Massenssuszeptibilität von Graphiten verschiedener Teilchengröße in Richtung der hexagonalen Achse bei 20°C

temperatur wieder. Der Charakter des Kurvenverlaufs dürfte trotz der Streuwerte, die auf die Ungenauigkeit in der röntgenographischen Teilchengrößenbestimmung, nicht auf die magnetischen Messungen zurückgehen, hinreichend gesichert sein.

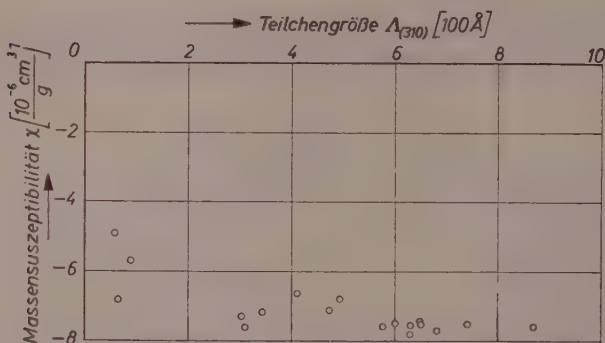


Abb. 5. Die aus der Interferenz (310) für nicht zu kleine Teilchengrößen allerdings ohne Berücksichtigung der Gitterverzerrung berechnete Teilchengröße $A_{(310)}$ ist bis $\sim 100 \text{ \AA}$ hinab kommensurabel mit A_c .

Abb. 5 zeigt die entsprechenden Meßwerte für die Teilchengrößenbestimmung aus (310), allerdings ohne Berücksichtigung des Einflusses der Gitterverzerrungen. Von einer Zeichnung der Kurve haben wir abgesehen. Die Meßpunkte sollen nur erhärten, daß bis in den vermessenen Bereich hinein A_c und $A_{(310)}$ kommensurabel sind.

Abb. 6 gibt für einige Proben verschiedener Teilchengröße die Temperaturabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität wieder, wobei die röntgenographisch nicht mehr vermeßbare Probe 78 mit A_c von etwa 20 \AA schon nahezu temperaturunabhängigen Diamagnetismus zeigt, und schließlich ergaben sich aus den Kurven der Abb. 6 die $\chi = f(A_c)$ -Isothermen der Abb. 7.

Diskussion der Ergebnisse

Vor einer Erörterung der erhaltenen Ergebnisse soll bemerkt werden, daß die röntgenographisch ermittelte Kristallitausdehnung in Richtung der hexagonalen Achse des Graphits natürlich nur ein statistischer Mittelwert ist. Das Vorliegen solcher statistischer Größenverteilungen kann jedoch auch bei etwas verschiedenen Breiten der

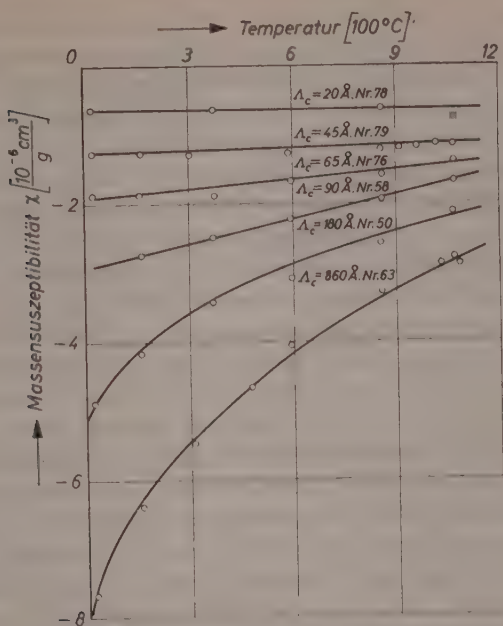


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des anomalen Diamagnetismus verschiedener Graphite. Parameter: Teilchengröße

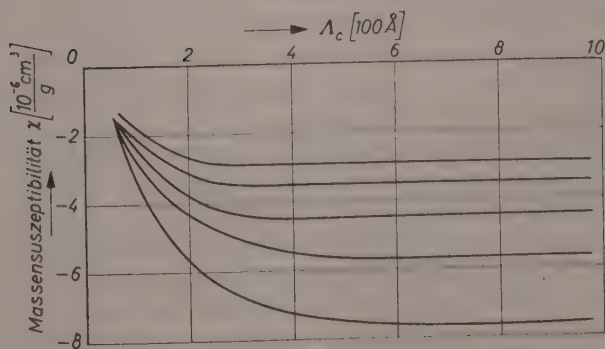


Abb. 7. Isothermen der Massenssuszeptibilität als Funktion der Teilchengröße der Graphite

Verteilungskurven das Vorzeichen der Krümmung unserer $\chi = f(\Delta_c)$ -Kurve, auf das es bei den zu ziehenden Schlüssen im wesentlichen ankommt, nicht umkehren. (Δ_c = Ausdehnung in Richtung der hexagonalen Hauptachse. χ = Magnetische Massenssuszeptibilität).

Wie schon erwähnt, haben wir aus meßtechnischen Gründen nur die Ausdehnung der Kristallite in Richtung der hexagonalen c -Achse bestimmt. Wir glauben — auch im Hinblick auf unsere Messungen an der (310)-Interferenz — annehmen zu dürfen, daß das Wachsen der Teilchen, zumindest bis ins Gebiet von 100 Å Ausdehnung hinunter, so erfolgt, daß sich diese ähnlich bleiben. Auch bei einem anderen vernünftig angenommenen Wachstumsgesetz würde sich der Charakter der über der Ausdehnung senkrecht zur c -Achse aufgetragenen Suszeptibilitätskurve von dem unserer Kurve nicht wesentlich unterscheiden.

Es sei noch hervorgehoben, daß in allen unseren Fällen die Suszeptibilität von polykristallinem Graphit ohne Textur gemessen wurde. Wie viele physikalische Eigenschaften des Graphits zeigt auch die magnetische Suszeptibilität eine starke Anisotropie. An einer aus Naturgraphit durch Pressen hergestellten und so hochgradig anisotropen Probe durchgeführte Messungen zeigten, daß die Suszeptibilität ihr Maximum hat, wenn die magnetischen Feldlinien parallel zur c -Achse verlaufen. Das Verhältnis $\chi_{c \perp \Phi}$ zu $\chi_{c \parallel \Phi}$ beträgt nach Literaturangaben³⁰ etwa 1:9. Die an polykristallinem Material ohne Textur gemessene Suszeptibilität ist der Maximalsuszeptibilität $\chi_{c \parallel \Phi}$ proportional.

Wie Abb. 4 ausweist, steigt der Betrag der diamagnetischen Suszeptibilität des Graphits nach einer monoton verlaufenden Funktion mit der Teilchengröße an. Eine Unstetigkeit, die auf einen kooperativen Charakter des anomalen Diamagnetismus hinweisen würde, ist nicht zu erkennen und auch bei Berücksichtigung des Vorliegens einer Größenverteilung der Kristallite unwahrscheinlich.

Entscheidend ist das Vorzeichen der Krümmung der $\chi = f(\Delta_c)$ -Kurve. Wäre der anomale Diamagnetismus klassisch zu erklären, dann müßte der Abfall seines Betrages mit abnehmender Kristallitgröße auf die Begrenzung der klassisch angenommenen ausgedehnten Elektrotenbahnen durch die Kristallitoberfläche zurückzuführen sein. Ein solcher Effekt würde wenigstens im Anfangsbereich der $\chi = f(\Delta_c)$ -Kurve einen Verlauf $\chi = \text{prop. } \Delta_c^2$ verlangen, im Gegensatz zu der

³⁰ Tabellen in F. KOHLRAUSCH, Praktische Physik, Leipzig 1953.

gefundenen Kurve, die durch eine Funktion $\chi = \text{prop. } \cdot 1_c^n \ n < 1$ approximiert werden kann.

Ferner ist sehr unwahrscheinlich, daß ein solcher Kurvenverlauf $\chi = \text{prop. } \cdot 1_c^2$ im nicht meßbaren Anfangsbereich der Funktion $\chi = f(1_c)$ zu erwarten ist. Da nämlich der anomale Diamagnetismus nur bei metallischen oder halbmimetallischen Stoffen beobachtet wurde, dieser mithin offenbar an das Vorhandensein von Elektronengas (aber ungewöhnlich niedriger Konzentration³¹) gebunden ist, so müßten gerade diese wenigen Elektronen, wenn sie die hohen Diamagnetismuswerte erzeugen sollen, besonders weit ausgedehnte Elektronenbahnen im klassischen Sinn aufweisen. mit anderen Worten: Es müßte ein Kurvenverlauf $\chi = \text{prop. } \cdot 1_c^2$ bei nicht zu kleinen 1_c -Werten auftreten.

Wir können also unseren Meßergebnissen keine Grundlagen für eine klassische Erklärung des anomalen Diamagnetismus im Sinn von EHRENFEST und RAMAN entnehmen.

Für eine Deutung der gefundenen Teilchengrößenabhängigkeit des anomalen Diamagnetismus kommen vor allen Dingen die folgenden Ursachen in Frage:

1. Die mit abnehmender Teilchengröße zunehmende Unschärfe der BRAGGSchen Tiefenreflexionen, auf die nach der Elektronengas-theorie die scheinbare Elektronenmasse empfindlich reagieren muß, oder in anderer Betrachtungsweise:
2. Die merklich veränderte Energieniveaudichte innerhalb eines Bandes, wenn die Zahl der Elementarzellen klein wird.
3. Die Zunahme der Gitterkonstante des Graphits bei extrem kleinen Teilchengrößen.

Wegen der Überlagerung dieser Effekte und weil die Ausdehnung der Teilchen in Richtung der hexagonalen c -Achse gemessen wurde, wird eine quantitative Prüfung der Theorie im Rahmen dieser Arbeit nicht versucht. Immerhin ist leicht zu übersehen, daß die genannten Effekte eine Krümmung der $\chi = f(1_c)$ -Kurve in dem gefundenen Sinn bewirken und daß demnach die klassische Deutung des anomalen Diamagnetismus mit der quantenmechanischen nicht koexistent ist.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die aufgestellte Kurve $\chi = f(1_c)$ die Ermittlung der Teilchengröße von Graphiten durch die bequemere

³¹ A. EUCKEN und F. FÖRSTER, Gött. Nachr. Neue Folge 1 (1934) 43.

Suszeptibilitätsmessung gestattet und daß sie deshalb ein Hilfsmittel für die Verfolgung der Kinetik der Graphitierung sein kann. Dieses Verfahren besitzt gegenüber der Leitfähigkeitsmessung den Vorteil, daß auch lockere pulverförmige Graphite vermessen werden können, da hier Übergangswiderstände keine Rolle spielen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

Über die UV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π -Elektronensystemen als Liganden

I. Komplexe mit α , α' -Dipyridyl und o-Phenanthrolin

Von

HANS LUDWIG SCHLÄFER

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 6. 4. 56)

Es wird gezeigt, daß man die UV-Spektren von Mono- α , α' -dipyridylkomplexen $[Me^{II}(\text{dipyr})]^{2+}$ sowie von Mono-o-phenanthrolinkomplexen $[Me^{II}(\text{phen})]^{2+}$ mit $Me = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$ und Ni^{2+} verstehen kann, wenn man das elektrostatische Komplexmodell verwendet. Die mit den Spektren der Monokomplexe praktisch identischen der Tris- α , α' -dipyridyl-Komplexe $[Me^{II}(\text{dipyr})_3]^{2+}$ mit $Me = Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$ und Fe^{2+} können analog interpretiert werden. Die intensiven kurzwelligen Banden sind den Liganden zuzuordnen, deren Termsysteme im Felde des Zentralions verändert werden. Es gelingt unter Verwendung des verzweigten Elektronengasmodells von H. KUHN¹ die Termverschiebungen für α , α' -Dipyridyl im Felde des Zentralions mit den Hilfsmitteln der Störungstheorie abzuschätzen. Die Übereinstimmung mit den spektroskopischen Befunden ist befriedigend. Die UV-Absorption des diamagnetischen, gemeinhin als typischer Durchdringungskomplex angesehenen Komplexions mit $Me = Fe^{2+}$ unterscheidet sich nicht von derjenigen der magnetisch normalen Komplexe der Reihe. Die elektrostatische Betrachtungsweise kann auch in diesem Fall angewandt werden.

A. Einleitung und Problemstellung

Die Lichtabsorption eines vorwiegend elektrostatischen Komplexions, d. h. eines Komplexions, bei dem es sinnvoll ist, die Elektronenwolken von Zentralion und Liganden als separate Gebilde anzusehen, setzt sich aus zwei Anteilen

1. der Absorption des Zentralions
2. der Absorption der Liganden

¹ H. KUHN, Helv. chim. Acta **32** (1949) 2247; **31** (1948) 1447; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** (1949) 165.

zusammen. Unter 1. und 2. sind nicht die Absorptionseigenschaften der freien Bestandteile zu verstehen, sondern die Absorptionen unter dem Einfluß des Ligandenfeldes bzw. des Feldes des Zentralions.

Wie in einer Reihe von Arbeiten von HARTMANN u. Mitarb.^{2,3,4,5} sowie von anderen Autoren^{6,7,8} gezeigt wurde, kann man mit dieser Vorstellung die Spektren der meisten WERNERSchen Komplexe verstehen. Das elektrostatische Modell läßt sich z. B. auch bei den stark komplexen Amminen des Cr^{3+} und Co^{3+} sowie bei den planaren und tetraedrischen Ni^{2+} -Komplexen verwenden, wobei man ebenso die magnetischen Eigenschaften der betreffenden Verbindungen verstehen kann^{9,10}. Es ist in diesen Fällen nicht notwendig, die PAULINGSche Theorie, die kovalente Elektronenpaarbindungen zwischen Zentralion und Liganden fordert, zur Deutung des anomalen Magnetismus der Co^{3+} und Ni^{2+} -Komplexe heranzuziehen.

Bei Komplexionen mit Zentralionen der ersten und zum Teil der zweiten Achtzehnerperiode des Periodensystems mit Liganden wie OH^- , H_2O , ROH , NH_3 , *en.* Harnstoff, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_2^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , Formiat-, Oxalat-, Malonat-Ion, SCN^- (und unter Umständen CN^-)

kann man für die Interpretation der Spektren das elektrostatische Modell fast immer in guter Näherung verwenden. Im langwelligen Spektralbereich beobachtet man bei den Spektren derartiger Komplexsalze Banden, die Übergängen im Termsystem des im Felde der Liganden befindlichen Zentralions entsprechen, im kurzwelligen Bereich die intensiven Ligandenbanden (Elektronenaffinitätsbanden), die durch Elektronenübergänge zwischen Zentralion und Liganden zustande kommen⁴.

² Literatur vgl. z. B. zusammenfassende Darstellung H. HARTMANN und H. L. SCHLÄFER, Z. angew. Chem. 66 (1954) 768.

³ H. HARTMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 376.

⁴ H. L. SCHLÄFER, Z. physik. Chem. Neue Folge 3 (1955) 222, 263.

⁵ H. L. SCHLÄFER, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 116.

⁶ J. BJERRUM, C. J. BALLHAUSEN und CHR. KLIXBÜLL, Jørgensen Studies on absorption spectra. I.—X. Mitteilg. 1954 und 1955. Acta chem. scand., Dan. Mat. Fys. Medd. sowie weitere Arbeiten.

⁷ J. TANABE und S. SUGANO, J. phys. Soc. (Japan) 9 (1954) 753, 766.

⁸ ORGEL, J. chem. Soc. [London] (1952) 4756.

⁹ H. HARTMANN und H. H. KRUSE, Z. physik. Chem. Neue Folge 5 (1955) 9.

¹⁰ H. HARTMANN und H. FISCHER-WASELS, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 287.

Bei Nitrosyl- und Carbonylkomplexen ist der elektrostatische Standpunkt nicht mehr zweckmäßig. Die Spektren sind von anderem Typ als bei den oben angeführten Komplexverbindungen. Die theoretische Behandlung derartiger Komplexe kann sinnvoll nicht vom elektrostatischen Standpunkt vorgenommen werden. Man muß hier andere Methoden, z. B. die der molecular orbitals heranziehen, wie dies z. B. für CrO_4^{2-} und MnO_4^{-11} durchgeführt worden ist.

Die bisherigen theoretischen Untersuchungen ²⁻¹⁰ beschränken sich auf die Interpretation der langwelligen Banden der Zentralionen sowie der kurzwelligen Banden der Liganden, bei solchen Komplexionen, bei denen die Liganden Ionen, Dipole bzw. Ionendipole der oben angeführten Art sind. Die Banden der freien Liganden erfahren beim Einbau in den Komplex eine Rotverschiebung, die man verstehen kann, wenn man die Banden als Elektronenaffinitätsbanden auffaßt⁴.

Es ist nun die Frage zu stellen, inwieweit es mit dem elektrostatischen Modell möglich ist, die UV-Spektren von Komplexen zu deuten, die π -Elektronensysteme wie z. B. aromatische Amine als Liganden besitzen. Qualitativ würde man auf Grund der Vorstellung des innerkomplexen STARK-Effektes erwarten, daß die π -Elektronensysteme unter dem Einfluß des Feldes des Zentralions polarisiert werden. Man würde dann die Banden des freien Liganden im Spektrum des Komplexions in ihrer wesentlichen Form erhalten, lediglich spektral verschoben, vorfinden.

In dieser Arbeit wird versucht, unter Heranziehung eines geeigneten Modells den Polarisierungseffekt in Größe und Richtung abzuschätzen und die Aussagen der Theorie mit experimentellen spektroskopischen Daten bei geeigneten Komplexen zu vergleichen.

B. Zusammenstellung experimenteller Befunde

Zur Prüfung der Vorstellung von der Polarisierung der Liganden durch das Feld des Zentralions ist es notwendig, zunächst solche Komplexe auszuwählen, die als weitgehend elektrostatisch angesehen werden können. Dies dürfte bei den von K. SONE, P. KRUMHOLZ u. H. STAMMREICH¹² spektroskopisch untersuchten Mono- α , α' -dipyridyl-

¹¹ M. WOLFSBERG und L. HELMHOLZ, J. chem. Physics **20** (1950) 837.

¹² K. SONE, P. KRUMHOLZ und H. STAMMREICH, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 777.

und Mono-o-phenanthrolin-Komplexen



mit $Me = Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}$ und Ni^{2+} der Fall sein. Wie diese Autoren zeigen konnten, entstehen derartige Mono-Komplexe in wäßrigen Lösungen der Metallperchlorate mit den aromatischen Diaminen bei bestimmten Bedingungen, unter denen die Existenz von Komplexionen mit mehr als einem Molekül Diamin ausgeschlossen werden kann. Im Falle der Monodipyridylkomplexe findet man, daß die beiden Banden des freien α, α' -Dipyridyls (wäßrige Lösung)

	λ_{max} in Å	$\log \epsilon$
I	2800	4,12
II	2300	4,01

beim Einbau des Moleküls in den Komplex nach längeren Wellen verschoben werden, wie es in Abb. 1 für $Me = Ni^{2+}$ dargestellt ist. Dabei spaltet Bande I in zwei Teilbanden auf, deren Abstand bei allen Komplexen der Reihe ca. 1100 cm^{-1} beträgt (vgl. Tab. 1). Für die langwellige Bande I findet man eine Verschiebung von $\sim 2,2 - 2,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (genommen als Mittelwert zwischen beiden Teilbanden), für die kurzwellige Bande II von $\sim 1,9 - 2,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Die Aufspaltung der Bande I wird von STAMMREICH u. Mitarb.¹² als Schwingungsstruktur gedeutet. Ihre Größe entspricht einer starken Schwingungsfrequenz, die bei der Untersuchung des RAMAN-Spektrums von α, α' -Dipyridyl gefunden wurde. Im Spektrum des freien

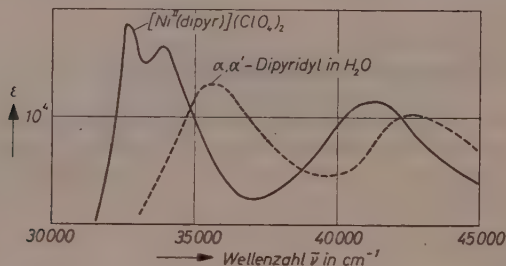


Abb. 1. UV-Absorption von α, α' -Dipyridyl (wäßrige Lösung) und des Ni -II-mono- α, α' -Dipyridyl-Komplexes $[Ni(dipyr)](ClO_4)_2$ nach STAMMREICH u. Mitarb.¹²

α, α' -Dipyridyls in Hexan¹³ ist eine schwache Schwingungsstruktur der langwelligen Bande gleichfalls angedeutet, wogegen sie in H_2O nicht auftritt.

Bei den Mono-o-phenanthrolinkomplexen tritt gegenüber dem freien o-Phenanthrolin ebenfalls eine, allerdings wesentlich schwächere Rotverschiebung der Absorptionsbanden ein¹².

Bei den Co^{2+} -, Cu^{2+} - und Ni^{2+} -Komplexen findet man im langwelligen Spektralbereich noch die schwachen Banden der Zentralionen.

Tabelle 1.* Lage der UV-Banden von Mono- α, α' -dipyridylkomplexen

Zentralion	Bande I				Bande II	
	Å	cm ⁻¹	Å	cm ⁻¹	Å	cm ⁻¹
—	2800	35704			2330	42905
Zn^{2+}	2950	33888	3060	32670	2440	40971
Cd^{2+}	2950	33888	3055	32724	2440	40971
Mn^{2+}	2960	33774	3060	32670	2450	40804
Co^{2+}	2950	33888	3040	32885	2450	40804
Ni^{2+}	2945	33946	3055	32724	2440	40971

* Die Zahlen geben die Lagen der Absorptionsmaxima an.

Tabelle 2*. Lage der UV-Banden bei Mono- und Tris- α, α' -Dipyridylkomplexen
(Werte in Klammern beziehen sich auf den Mono-Komplex)

Zentralion	Bande I		Bande II
	m μ	m μ	m μ
Zn^{2+}	(295,0) 295	(306,0) 307	(244,0) 240
Ni^{2+}	(294,5) 296	(305,5) 308	(244,0) 245
Co^{2+}	(295,0) 295	(304,0) 305	(245,0) 243
Fe^{2+}	289	298	246

* Die Zahlen geben die Lagen der Absorptionsmaxima an.

¹³ C. W. F. SPIERS und J. P. WIBAUT, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 573.

Von YAMASAKI¹⁴ wurden die Spektren der Tris- α, α' -dipyridylkomplexe $[Me^{II}(\text{dipyr})_3]^{2+}$ mit $Me = Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$ und Fe^{2+} untersucht. Sie sind, wie aus Tab. 2 hervorgeht, mit denjenigen der Mono-Komplexe praktisch identisch. Die Komplexe mit Ni^{2+} und Co^{2+} sind magnetisch normal^{15, 16}, dagegen ist der rote Fe^{2+} -Komplex diamagne-

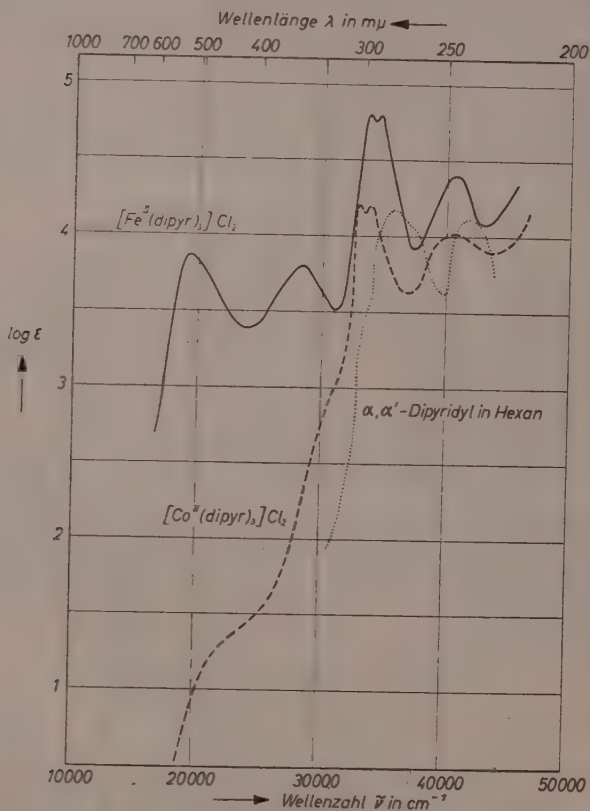


Abb. 2. Absorptionsspektren von Tris- α, α' -Dipyridyl-Komplexen $[Me(\text{dipyr})_3]Cl_2$ mit $Me = Co^{2+}$ und Fe^{2+} nach YAMASAKI¹⁴.

¹⁴ K. YAMASAKI, Bull. chem. Soc. Japan **12** (1937) 390; **13** (1938) 538; **15** (1940) 130, 461.

¹⁵ L. CAMBI und A. CAGNASSO, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, nat. natur. [6] **19** (1943) 453.

¹⁶ R. W. ASMUSSEN, Z. anorg. allg. Chemie **243** (1939) 127.

tisch^{17, 18}. Die UV-Absorption entspricht auch in diesem Fall (vgl. Abb. 2) völlig derjenigen der übrigen Komplexionen. Bei den Spektren der Tris-o-phenanthrolinkomplexe $[Me^{II}(phen)_3]^{2+}$ mit $Me = Zn^{2+}$, Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} beobachtet man dasselbe. Die beiden Banden des freien o-Phenanthrolin bleiben beim Einbau des Moleküls in den Komplex erhalten und erfahren lediglich eine geringe spektrale Verschiebung¹⁹.

C. Theoretischer Teil

Wir wollen nun untersuchen, welche Änderung das Termsystem des aromatischen Liganden erfährt, wenn dieser unter den Einfluß eines Zentralions, das als Punktladung aufgefaßt wird, kommt.

Zunächst wird das Termsystem des freien Liganden α, α' -Dipyridyl berechnet und die zugehörigen Eigenfunktionen werden bestimmt. Dazu wird das Elektronengasmodell nach H. KUHN¹ benutzt. Die 12 π -Elektronen des Dipyridyls sollen sich entlang der in

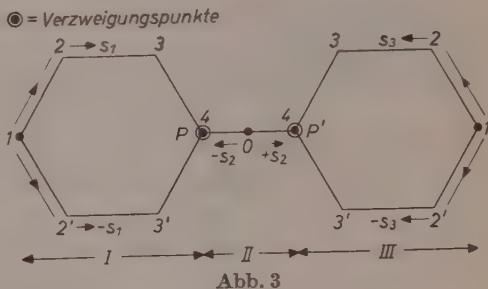


Abb. 3 dargestellten verzweigten Strecke ausbreiten. Sie bilden ein ein-dimensionales verzweigtes Elektronengas und bewegen sich in einem konstanten Potential ($V = \text{const.} = 0$). Die beiden N-Atome werden in Näherung wie C-Atome behandelt, der Atomabstand $C-C$ sei l .

Für die drei Teilstrecken s_1 , s_2 und s_3 lautet die SCHRÖDINGER Gleichung

$$\frac{d^2\psi}{ds_1^2} + \kappa E\psi = 0 \quad (\text{Gebiet I}) \quad (1a)$$

$$\frac{d^2\psi}{ds_2^2} + \kappa E\psi = 0 \quad (\text{Gebiet II}) \quad (1b)$$

$$\frac{d^2\psi}{ds_3^2} + \kappa E\psi = 0 \quad (\text{Gebiet III}) \quad (1c)$$

$$\kappa = \frac{8\pi^2 m_0}{h^2} \quad (2)$$

wobei
ist.

¹⁷ L. A. WELO, Philos. Mag. 6 (1928) 481.

¹⁸ K. SONE, M. KISHITA und M. KATO, Naturwissenschaften 43 (1956) 104.

¹⁹ H.-H. PERKAMPUS, Z. Naturforsch. 7a (1952) 594; Z. physik. Chem. Neue Folge 2 (1954) 170.

Dabei bedeutet m_0 die Masse, E die Gesamtenergie des Elektrons und h die PLANCKSche Konstante.

Unter Berücksichtigung

- | | | |
|------------------------------|---|----------------------|
| 1. der Erhaltungsbedingung | } | in den Verzweigungs- |
| 2. der Kontinuitätsbedingung | | |

sowie

3. der Normierungsbedingung

erhält man als Lösungen von 1. vier Familien von Eigenfunktionen, die sich in ihren Symmetrieeigenschaften unterscheiden^{1, 19}.

SS Funktionen symmetrisch zur Längs- und Querachse

SA Funktionen symmetrisch zur Längs- und antisymmetrisch zur Querachse

AS Funktionen antisymmetrisch zur Längs- und symmetrisch zur Querachse

AA Funktionen antisymmetrisch zur Längs- und Querachse

$$\left. \begin{aligned} \Psi_I &= B_1 \cos \sqrt{\kappa E} s_1 \\ \Psi_{II} &= B_2 \cos \sqrt{\kappa E} s_2 \\ \Psi_{III} &= B_1 \cos \sqrt{\kappa E} s_3 \end{aligned} \right\} SS \quad (3a)$$

$$\left. \begin{aligned} \Psi_I &= B_1 \cos \sqrt{\kappa E} s_1 \\ \Psi_{II} &= A_2 \sin \sqrt{\kappa E} s_2 \\ \Psi_{III} &= -B_1 \cos \sqrt{\kappa E} s_3 \end{aligned} \right\} SA \quad (3b)$$

$$\left. \begin{aligned} \Psi_I &= A_1 \sin \sqrt{\kappa E} s_1 \\ \Psi_{II} &= B_2 \cos \sqrt{\kappa E} s_2 \\ \Psi_{III} &= A_1 \sin \sqrt{\kappa E} s_3 \end{aligned} \right\} AS \quad (3c)$$

$$\left. \begin{aligned} \Psi_I &= A_1 \sin \sqrt{\kappa E} s_1 \\ \Psi_{II} &= A_2 \sin \sqrt{\kappa E} s_2 \\ \Psi_{III} &= -A_1 \sin \sqrt{\kappa E} s_3 \end{aligned} \right\} AA \quad (3d)$$

Für die Eigenwerte der Energie findet man

$$E_{(\mu)} = \frac{h^2}{8m_0 l^2} \cdot \mu^2, \quad (4)$$

wobei μ ein für das Problem charakteristischer Parameter ist, der die folgenden Werte annehmen kann:

Funktion der Symmetrie	μ
<i>SS</i>	0; 0,3062; 0,6024; 0,8738; ...
<i>SA</i>	0,1262; 0,3976; 0,6938; 1; ...
<i>AS, AA</i>	$1/3$; $2/3$; 1; ...

Man erhält so das in Abb. 5 dargestellte Termschema, in dem die sechs tiefsten Zustände jeweils paarweise mit den zwölf π -Elektronen zu besetzen sind. Die langwelligen Übergänge sind durch Pfeile mit I, II und III gekennzeichnet²⁰. Die Wellenlänge λ des Übergangs zwischen zwei Termen $E_{(\mu_1)}$ und $E_{(\mu_2)}$ ergibt sich zu

$$\lambda = \frac{8m_0 l^2 \cdot c}{(\mu_1^2 - \mu_2^2) h} [\text{\AA}], \quad (5)$$

wenn c die Lichtgeschwindigkeit ist. Man findet dann mit $l = 1,4 \text{ \AA}$ für

$$\text{I} : 3110 \text{ \AA}$$

$$\text{II} : 2520 \text{ \AA}$$

$$\text{und} \quad \text{III} : 2220 \text{ \AA}.$$

Die beobachteten Banden bei 2800 und 2330 \AA liegen etwas kurzwelliger. Die Bande III sollte somit an der Grenze zum SCHUMANN-Gebiet liegen. In diesem Gebiet ist das Spektrum des α, α' -Dipyridyls nicht untersucht.

Die zu den Termen $SS \mu = 0,6024$, $SA \mu = 0,3974$ und AS bzw. $AA \mu = \frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ gehörenden Eigenfunktionen sind¹:

$$\begin{aligned} SS \mu = 0,6024 \quad \psi_{\text{I}} &= \frac{0,379}{\sqrt{l}} \cos \left(0,6024 \frac{\pi s_1}{l} \right) \\ \psi_{\text{II}} &= \frac{0,533}{\sqrt{l}} \cos \left(0,6024 \frac{\pi s_2}{l} \right) \\ \psi_{\text{III}} &= \frac{0,379}{\sqrt{l}} \cos \left(0,6024 \frac{\pi s_3}{l} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} SA \mu = 0,3976 \quad \psi_{\text{I}} &= \frac{0,3783}{\sqrt{l}} \cos \left(0,3976 \frac{\pi s_1}{l} \right) \\ \psi_{\text{II}} &= \frac{0,5320}{\sqrt{l}} \sin \left(0,3976 \frac{\pi s_2}{l} \right) \\ \psi_{\text{III}} &= \frac{-0,3783}{\sqrt{l}} \cos \left(0,3976 \frac{\pi s_3}{l} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} AS \mu = \frac{2}{3}; \frac{1}{3} \quad \psi_{\text{I}} &= \frac{1}{\sqrt{6}l} \sin \left(\mu \frac{\pi s_1}{l} \right) \\ \psi_{\text{II}} &= 0 \\ \psi_{\text{III}} &= \frac{1}{\sqrt{6}l} \sin \left(\mu \frac{\pi s_3}{l} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

²⁰ Verboten sind die Übergänge zwischen Termen der gleichen Familie, also $AA-AA$, $AS-AS$, $SA-SA$ und $SS-SS$ sowie $SA-AS$ (vgl. 1, 18).

$$\begin{aligned}
 \text{AA } \mu &= \frac{1}{3}; \frac{2}{3} & \psi_{\text{I}} &= \frac{1}{\sqrt{6}l} \sin\left(\mu \frac{\pi s_1}{l}\right) \\
 & & \mu_{\text{II}} &= 0 \\
 & & \psi_{\text{III}} &= \frac{-1}{\sqrt{6}l} \sin\left(\mu \frac{\pi s_3}{l}\right)
 \end{aligned} \quad (9)$$

Die Änderung der Energie, die ein Term im Feld der Ladung $+Ze$ erfährt, ist durch

$$\Delta E_{(\mu)} = -e \left[\int_{-3l}^{+3l} \psi_{\text{I}}^* V_s \psi_{\text{I}} ds_1 + \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \psi_{\text{II}}^* V_s \psi_{\text{II}} ds_2 + \int_{-3l}^{+3l} \psi_{\text{III}}^* V_s \psi_{\text{III}} ds_3 \right] \quad (10)$$

gegeben, wenn V_s das Störpotential

$$V_s = \frac{Ze}{d_i} \quad (11)$$

ist. d_i ist der Abstand von der Ladung zu einem Punkt der verzweigten Strecke, entlang der sich das Elektronengas ausbreiten kann.

Man kann in Näherung für jede Strecke l so rechnen, als ob das Potential längs l konstant sei und dem Wert in der Streckenmitte (bei $l/2$) entspricht. Man findet dann für die Abstände d_i (vgl. Abb. 4):

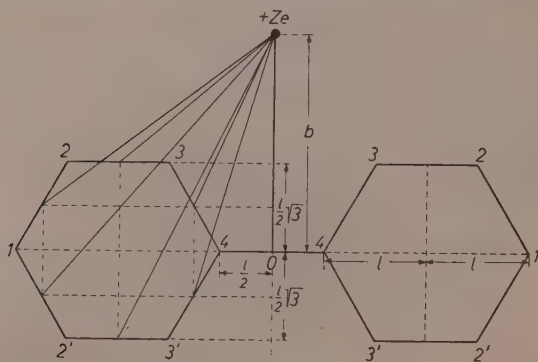


Abb. 4

$$\begin{aligned}
 d_{12} &= \sqrt{\left(b - \frac{l}{4} \sqrt{3}\right)^2 + \left(\frac{9}{4} l\right)^2} \\
 d_{12'} &= \sqrt{\left(b + \frac{l}{4} \sqrt{3}\right)^2 + \left(\frac{9}{4} l\right)^2}
 \end{aligned} \quad (12)$$

$$d_{23} = \sqrt{\left(b - \frac{l}{2} \sqrt{3}\right)^2 + \left(\frac{3}{2}l\right)^2}$$

$$d_{2'3'} = \sqrt{\left(b + \frac{l}{2} \sqrt{3}\right)^2 + \left(\frac{3}{2}l\right)^2}$$

$$d_{34} = \sqrt{\left(b - \frac{l}{4} \sqrt{3}\right)^2 + \left(\frac{3}{4}l\right)^2}$$

$$d_{3'4'} = \sqrt{\left(b + \frac{l}{4} \sqrt{3}\right)^2 + \left(\frac{3}{4}l\right)^2}$$

$$d_{44} = b.$$

Für $\Delta E_{(\mu)}$ erhält man dann

$$\Delta E_{(\mu)} = -Ze^2 \left[2 \left\{ \frac{1}{d_{34}^2} \int_{\frac{3l}{2}}^{3l} \psi_1^2 ds_1 + \frac{1}{d_{23}^2} \int_l^{2l} \psi_1^2 ds_1 + \frac{1}{d_{12}^2} \int_0^l \psi_1^2 ds_1 + \frac{1}{d_{12'}^2} \int_{-l}^0 \psi_1^2 ds_1 \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{d_{2'3'}^2} \int_{-2l}^{-l} \psi_1^2 ds_1 + \frac{1}{d_{3'4'}^2} \int_{-3l}^{-2l} \psi_1^2 ds_1 \right\} + \frac{1}{d_{44}^2} \int_{-\frac{l}{2}}^{+\frac{l}{2}} \psi_{II}^2 ds_2 \right] \quad (13)$$

worin zwei Typen von elementaren Integralen $\int \psi^2 ds$ auftreten, die von der Form

$$\int \cos^2 \left(\frac{\pi \mu}{l} s \right) ds = \frac{1}{2} \left[s + \frac{l \cdot \sin \left(\frac{2\pi \mu}{l} s \right)}{2\pi \mu} \right] + C \quad (14)$$

$$\int \sin^2 \left(\frac{\pi \mu}{l} s \right) ds = \frac{1}{2} \left[s - \frac{l \cdot \sin \left(\frac{2\pi \mu}{l} s \right)}{2\pi \mu} \right] + C \quad (15)$$

sind.

Die Änderung der Anregungsenergie, die eine Bande, die durch Übergang zwischen zwei Termen der Energie $E_{(\mu_1)}$ und $E_{(\mu_2)}$ zustande kommt, durch die Ladung erfährt, ist dann

$$\delta \Delta E = \Delta E_{(\mu_1)} - \Delta E_{(\mu_2)} = h \cdot \Delta \nu_{12}, \quad (16)$$

wenn $\Delta \nu_{12}$ die Frequenzänderung ist.

Für die entsprechende Änderung der Wellenzahl $\Delta \bar{\nu}_{12}$ des Überganges folgt

$$\Delta \bar{\nu}_{12} = \frac{\Delta E_{(\mu_1)} - \Delta E_{(\mu_2)}}{h \cdot c}. \quad (17)$$

Die Rechnung zeigt, daß alle Terme im Felde der Ladung absinken. Die Größe der Energieänderung, die ein Term im Feld erfährt, hängt (abgesehen von den Verbindungskonstanten l und b) kritisch davon ab, zu welcher Familie der betreffende Term gehört, d. h. also vom Symmetriecharakter der zugehörigen Eigenfunktion sowie außerdem von der Größe des Parameters μ .

Die Ergebnisse der numerischen Rechnung mit $l = 1,4 \text{ \AA}$ und $b = 3 \text{ \AA}$ (entsprechend einem Abstand Stickstoff — Zentralion von $\sim 2,2 \text{ \AA}$, der ein plausibler Mittelwert für die verschiedenen Komplexe ist) sind in den Tab. 3 und 4 sowie Abb. 5 enthalten. In Tab. 3 sind die Energieänderungen der Terme gegenüber dem feldfreien Fall angegeben, Tab. 4 zeigt die Änderung der Anregungsenergien durch das Feld sowie die damit verbundenen Bandenverschiebungen in cm^{-1} . In der letzten Spalte sind zum Vergleich die experimentell aus den Spektren entnommenen Verschiebungen angegeben.

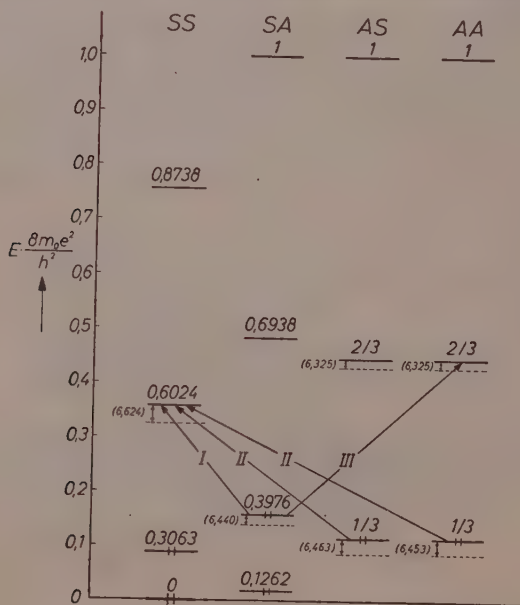


Abb. 5. Termsystem von α, α' -Dipyridyl

Die langwelligen Übergänge I, II und III sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Verschiebungen der entsprechenden Terme im Feld der Ladung sind durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die in den Klammern stehenden Zahlen bedeuten die Verschiebungen in $Z \cdot 10^{-12} \text{ erg}$ (Z = Ladungszahl)

Tabelle 3. *Termverschiebungen von α, α' -Dipyridyl im Felde der Ladung (Abstand Ladung — N $\sim 2,2$ Å)*

Term	Energieänderung $E_{(\mu)}$	
	in $\frac{Ze^2}{l}$ [erg]	in erg $\cdot 10^{-12}$
$SS \quad \mu = 0,6024$	— 0,4032	— 6,624 $\cdot Z$
$SA \quad \mu = 0,3976$	— 0,3920	— 6,440 $\cdot Z$
AS bzw. $\left. \begin{array}{l} \mu = 1/3 \\ \mu = 2/3 \end{array} \right\}$	— 0,3934	— 6,463 $\cdot Z$
$AA \quad \left. \begin{array}{l} \mu = 1/3 \\ \mu = 2/3 \end{array} \right\}$	— 0,3850	— 6,325 $\cdot Z$

Tabelle 4. *Bandenverschiebung von α, α' -Dipyridyl im Felde der Ladung (Abstand Ladung — N $\sim 2,2$ Å)*

Übergang	Energie- änderung $\delta \Delta E$ in erg $\cdot 10^{-12}$	Änderung der Wellenzahl $\Delta \bar{\nu}$ in cm $^{-1}$ bei $Z = 2$	beobachtete Bandenverschie- bung in cm $^{-1}$
I) $SA \rightarrow SS$	— 0,184 $\cdot Z$	+ 1864	+ 2,2 — 2,5 $\cdot 10^3$
II) AS (bzw. AA) $\rightarrow SS$	— 0,161 $\cdot Z$	+ 1630	+ 1,9 — 2,1 $\cdot 10^3$
III) $SA \rightarrow SS$	+ 0,115 $\cdot Z$	— 1160	—

D. Diskussion

Die Betrachtungen unter Verwendung des KUHNSchen Elektronengasmodells bei Annahme einer rein elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den π -Elektronen des Liganden und dem Zentralion zeigen, daß man die beobachteten UV-Spektren entsprechender Komplexionen im Prinzip so verstehen kann. Die langwellige Verschiebung der beiden Banden des α, α' -Dipyridyls beim Einbau in ein Komplexion wird durch die Theorie in Richtung und Größenordnung richtig dargestellt. Die dritte Bande des α, α' -Dipyridyls, die nach der Theorie an der Grenze zum SCHUMANN-Gebiet oder bereits im SCHUMANN-Gebiet liegen sollte, sollte sich in entgegengesetzter Richtung nach kürzeren Wellen verschieben. Da über das Spektrum des Dipyridyls so wie über die Spektren der Komplexionen in diesem Spektralbereich keine Messungen vorliegen, ist eine Prüfung dieser Aussage nicht möglich. Es ist jedoch zu bedenken, daß das Elektronengasmodell im allgemeinen nur die Lage der längstwelligen oder höchstens noch einer weiteren langwelligen Bande darzustellen vermag.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß bezüglich der UV-Absorption zwischen Komplexen wie $[Zn(dipyr)_3]^{2+}$ sowie den magnetisch normalen Komplexionen wie $[Ni(dipyr)_3]^{2+}$, $[Co(dipyr)_3]^{2+}$ einerseits und $[Fe(dipyr)_3]^{2+}$ andererseits, das diamagnetisch ist^{17, 18}, kein Unterschied besteht (vgl. Abb. 2). Man kann also die UV-Absorption auch hier durchaus auf der Grundlage des elektrostatischen Modells verstehen. Gegenüber den magnetisch normalen Dipyridyl-Komplexen mit Übergangsmetallen als Zentralion tritt beim Fe^{2+} -Komplex im langwelligen Teil des Spektrums jedoch ein charakteristischer Unterschied auf. Während bei den magnetisch normalen Komplexen die schwachen Bande der Zentralionen ($\log \epsilon \sim 1-2$) auftreten, zeigt der $[Fe(dipyr)_3]^{2+}$ -Komplex zwei intensive langwellige Banden ($\log \epsilon \sim 3,8$), die die Intensität erlaubter Übergänge besitzen. Für o-Phenanthrolin-Komplexe kann man analoge Betrachtungen durchführen. Es ist bereits qualitativ einzusehen, daß infolge des ausgedehnteren Moleküls die Einwirkung der Ladung zu geringeren Effekten führt. Die UV-Absorption des $[Fe(phen)_3]^{2+}$ -Komplexes²¹, der diamagnetisch ist²⁰, entspricht völlig derjenigen der übrigen Komplexe der Reihe, die magnetisch normal sind. Die elektrostatische Betrachtungsweise getrennter Elektronenwolken von Zentralion und Liganden läßt sich auch hier anwenden.

Die durchgeführten Überlegungen zeigen, daß es bei den α, α' -Dipyridyl- und o-Phenanthrolin-Komplexen möglich ist, die Ligandenabsorption auf der Grundlage des elektrostatischen Modells zu verstehen.

Dem Direktor des Instituts Herrn Prof. Dr. H. HARTMANN, möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse an der Arbeit danken.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

²¹ K. YAMASAKI, T. HARA und M. YASUDA, Proc. of the Japan Acad. **29** (1953) 337.

Kurze Mitteilung

Zur Konzentrationsabhängigkeit
des Diffusionskoeffizienten im System Kupfer-Nickel

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. 7. 56)

Zu diesem Thema sind vor zwei Jahren von MIZUNO, OGAWA und HIRONE¹ Messungen nach folgendem Prinzip durchgeführt worden. Auf einen Block der einen Komponente wurde eine dünne Schicht ($36,7 \mu$ bis $4,3 \mu$) der zweiten aufelektrolysiert, und die durch die Diffusion verursachte Konzentrationsänderung an der Oberfläche der Schicht über die Änderung der Gitterkonstanten durch Reflektion von Röntgenstrahlen bestimmt. Im Gegensatz zu JOST², der dieses Verfahren für konstante Diffusionskoeffizienten angewandt hat, versuchen die Autoren ihre Messungen für konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten auszuwerten. Wie die Autoren selbst schreiben, zeigen die Ergebnisse eine gewisse Inkonsistenz und stehen im Widerspruch zu Messungen von SILVA und MEHL³, die nach BOLTZMANN-MATANO⁴ ausgewertet wurden. Es lag deshalb nahe, die vorliegenden Ergebnisse einer erneuten mathematischen Auswertung zu unterziehen.

Es handelt sich um lineare Diffusion aus einem unendlichen Halbraum in eine endliche Schicht der Länge h mit den Anfangsbedingungen $c = 0$ für $0 < x < h$ und $c = c_a$ für $x > h$. Beobachtet wird die Kon-

¹ J. MIZUNO, S. OGAWA und T. HIRONE, J. Physic. Soc. Japan **9** (1954) 961; Physik. Ber. **35** (1956) 110.

² W. JOST, Z. physik. Chem. Abt. B **16** (1932) 123; **21** (1933) 158.

³ L. C. C. DA SILVA und R. F. MEHL, Trans. AIME **191** (1951) 155.

⁴ C. MATANO, Jap. J. Physics **8** (1933) 109; vgl. auch die Monographien von W. JOST (Diffusion, New York 1953) und W. SEITH (Diffusion in Metallen, Berlin 1955).

zentration $c(x=0, t) = C(t)$ an der Oberfläche $x=0$. Diese Oberfläche ist Begrenzung des Diffusionsgebietes, der Fluß verschwindet hier, und deshalb gilt als Randbedingung für alle Zeiten $\frac{\partial c}{\partial x} = 0$ (Abb. 1).

Das Problem läßt sich lösen mit dem Ansatz

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \left[f\left(\frac{h+x}{\sqrt{t}}\right) + f\left(\frac{h-x}{\sqrt{t}}\right) \right] \quad (1)$$

unter der Voraussetzung, daß für die durch (1) definierte Funktion $f(\xi, \eta)$ an der Stelle $x=0$ bzw. $\xi = \eta$ gilt:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial \xi \partial \eta} \right)_{x=0} = 0. \quad (2)$$

Dabei ist ξ für das jeweils erste, η für das jeweils zweite Argument unter dem Funktionszeichen f gesetzt. Für den Diffusionskoeffizienten D gilt dann

$$D(C) = h^2 \frac{dC}{dt} \cdot \left(4t^2 \frac{d^2 C}{dt^2} + 6t \frac{dC}{dt} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Die Forderung (2) bedeutet, daß die Konzentration c sich in der unmittelbaren Umgebung des Nullpunktes näherungsweise darstellen läßt durch

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \left[q\left(\frac{h+x}{\sqrt{t}}\right) + q\left(\frac{h-x}{\sqrt{t}}\right) \right]. \quad (4)$$

Setzt man diesen Ansatz für den ganzen Bereich an, so erhält man als Näherung für den Diffusionskoeffizienten

$$D(c) = \left(4t \sqrt{t} \cdot \frac{dC}{dt} \right)_{C=c}^{-1} \cdot h^2 \int_0^{2c} \frac{1}{\sqrt{t}} dC. \quad (5)$$

Diese Näherungsformel haben wir benutzt, um die Messungen von MIZUNO und Mitarbeitern erneut auszuwerten. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 dargestellt. Die ausgezogene Kurve ist der zitierten Arbeit von SILVA und MEHL entnommen, die Kreise entsprechen den nach (5) ausgewerteten Meßergebnissen von MIZUNO. Man erkennt recht gute Übereinstimmung bis auf das Gebiet hoher Nickel- bzw. geringer Kupferkonzentrationen, in dem der Diffusionskoeffizient wieder ansteigt. Dies ist aber nicht unbedingt als Diskrepanz aufzufassen, da, wie wir durch Strichelung angedeutet haben, SILVA und MEHL in diesem Gebiet

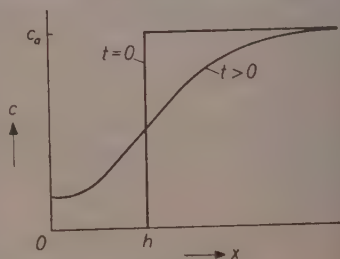


Abb. 1. Veranschaulichung der Anfangs- und Randbedingung. Konzentrationsverteilung zur Zeit $t=0$ und — schematisch dargestellt — zur Zeit $t>0$

nicht mehr gemessen, sondern extrapoliert haben. Der Anstieg im linken Teil der Kurve ist auch nicht durch ein Versagen der Näherung (5) in diesem Bereich zu deuten, da gerade bei größeren Schichtdicken, wie sie bei diesen Messungen vorlagen, die Näherung gut ist. Lediglich bei den ungewöhnlich hohen Diffusionskoeffizienten in unmittelbarer Nähe der reinen Komponenten muß wegen der starken Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten mit einem Versagen der Näherung gerechnet werden. Der qualitative Verlauf der Kurve bleibt aber davon unberührt.

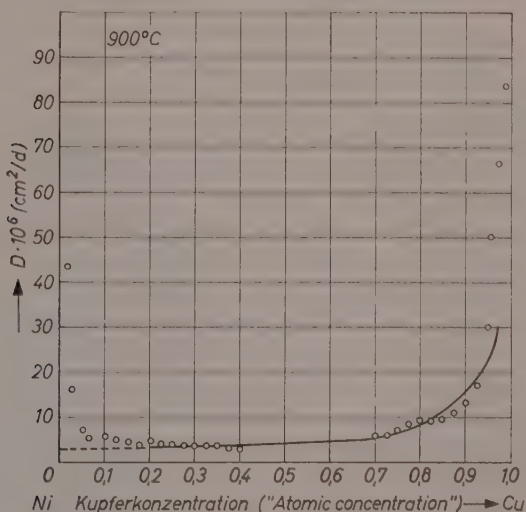


Abb. 2. Vergleich der aus den Messungen von MIZUNO und Mitarbeitern bei 900°C gemessenen, nach Näherung (5) errechneten Diffusionskoeffizienten (Kreise) mit den Ergebnissen von SILVA und MEHL, gemessen bei 947°C (Ausgezogene Kurve ohne Meßpunkte). Die Strichelung soll andeuten, daß dieser Teil extrapoliert war

Der eine von uns (S.) dankt der Duisburger Kupferhütte für die Gewährung eines Stipendiums.

V. FREISE und F. SAUER

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Kurze Mitteilung

Abhängigkeit der anodischen Eisenauflösung von der Säurekonzentration

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 1. 8. 56)

Eine Eisenelektrode spricht in sauren, sauerstofffreien Lösungen ($p_H = 1$ bis 4) nicht auf Eisen(II)ionen an, auf Wasserstoffionen dagegen etwa ebenso wie eine Wasserstoffelektrode¹. Das stationäre Potential des unter Wasserstoffabscheidung korrodierenden Eisens liegt dabei wesentlich (abhängig vom Anion) negativer als das der reversiblen Wasserstoffelektrode unter 1 Atm. Wasserstoffdruck, und die Änderungen des Potentials mit der Wasserstoffionenkonzentration liegen meist etwas unter den $58 \text{ mV}/p_H$ der Wasserstoffelektrode.

Daß diese Eisenelektrode nicht auf Eisenionen anspricht, ist verständlich. Dagegen gibt es noch keine befriedigende Deutung der Abhängigkeit des Potentials von der Wasserstoffionenkonzentration. Es ist nicht die Absicht dieser Mitteilung in eine diesbezügliche Diskussion einzugehen. Vielmehr soll nur die stationäre Stromspannungskurve für das in saurer, sauerstofffreier Lösung korrodierende Eisen mitgeteilt werden, deren Kenntnis hierfür unerlässlich ist. Mehrere der bisher vorgeschlagenen Deutungen stehen zu dieser Stromspannungskurve im Widerspruch. Die Messung des anodischen Teiles der Stromspannungskurve stößt auf gewisse Schwierigkeiten. Steigert man nämlich die Stromdichte allmählich, so beobachtet man positivere

¹ A. L. MCAULEY und G. L. WHITE, J. chem. Soc. [London] 1930. 194; S. BODFORSS, Z. physik. Chem. 160 (1932) 141; R. ERGANG, Z. Metallkunde 40 (1949) 76; G. MASING, Korrosion u. Metallschutz 1 (1950) 433; K. F. BONHOEFFER und W. JENA, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) 151; H. H. UHLIG, Proc. nat. Acad. Sci. 40 (1954) 176; J. D'ANS und W. BRECKHEIMER, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 585; M. STERN, J. elektrochem. Soc. 102 (1955) 609.

Potentiale, als wenn man die Stromdichte erniedrigt². Die Nachwirkungen der anodischen Polarisation klingen häufig erst nach Stunden ab, so daß reproduzierbare Messungen der anodischen Stromspannungskurve nur schwer zu erhalten sind.

Diese langzeitigen Hysteresen beruhen nach unserer Erfahrung auf dem Einfluß von Spuren von Inhibitoren, die in bestimmten Potentialgebieten bevorzugt adsorbiert und in anderen wieder desorbiert werden. Die langzeitigen Effekte verschwinden beim sauberen Arbeiten, insbesondere bei Vermeidung jeden Kontaktes des Metalls oder der Lösung mit organischen Substanzen.

Die noch verbleibenden kleinen und kurzzeitigen Hysteresen möchten wir versuchsweise mit einer potentialabhängigen Adsorption und Desorption von Wasserstoff in Zusammenhang bringen. Der Einfluß der Wasserstoffadsorption ist bereits von KAESCHE³ zur Deutung von Hysteresiserscheinungen herangezogen worden. Jedenfalls ist es bei sauberem Arbeiten möglich, stationäre Stromspannungskurven ohne nennenswerte Hysteresen zu messen, wenn man immer etwa 5 Minuten nach Einschalten des Stromes das Potential abliest.

In der Abbildung ist für zwei verschiedene p_H -Werte an derselben Elektrode bei Stromdichten von 0,1 bis 5 mA/cm² die Stromspan-

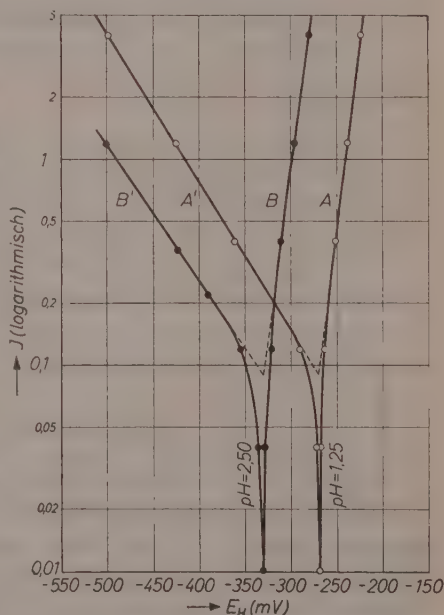


Abb. 1. Die Stromspannungskurven der anodischen Auflösung von Eisen (A, B) und der kathodischen Wasserstoffabscheidung (A', B') in Abhängigkeit vom p_H der Lösung (0,5 m Perchlorat; $T = 20^\circ\text{C}$) Stromdichte J in mA/cm²

² K. F. BONHOEFFER und W. JENA, loc. cit.; G. KRÖNCKE und G. MASING, Werkstoffe u. Korrosion 4 (1953) 86; G. GEMMELL, M. I. T. Thesis 1953; H. KAESCHE, Dissertation Göttingen 1955.

³ H. KAESCHE, loc. cit.

nungskurve von Eisen wiedergegeben. Das Eisen befand sich in einer 0,5 m Perchloratlösung von 20°C, die dem p_H entsprechende Anteile von H^+ - und Na^+ -Ionen enthielt. Der Logarithmus der Stromdichte ist gegen das auf die Normalwasserstoffelektrode bezogene Potential aufgetragen.

Die kathodische und auch die anodische Kurve verschieben sich mit steigendem p_H beide praktisch um den gleichen Betrag wie das Korrosionspotential zu negativeren Potentialen. Die Korrosion des Eisens im stromlosen Zustand, die sich aus den Schnittpunkten der bis zum Korrosionspotential extrapolierten Geraden der kathodischen und der anodischen Stromspannungskurven ergibt, erweist sich dabei in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von STERN⁴ als unabhängig vom p_H . Die Korrosionsstromdichte betrug bei 20°C $95 \pm 15 \mu A/cm^2$.

Die kathodischen Kurven der Wasserstoffüberspannung folgen TAFELSchen Geraden bis zu Stromdichten, bei denen Konzentrationspolarisation merklich wird, was bei niedrigen Wasserstoffionenkonzentrationen sich schon bei verhältnismäßig kleinen Stromdichten auswirkt. Die Steigung der Geraden ist innerhalb der Fehlergrenze zwischen $p_H = 0,9$ und 2,5 unabhängig vom p_H und beträgt in Perchloratlösung 140 mV ($\pm 10\%$) pro Änderung der Stromdichte um eine Zehnerpotenz, in Sulfatlösungen in Übereinstimmung mit STERN⁴ 100 mV ($\pm 10\%$).

Die anodischen Stromspannungskurven zeigen ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Stromdichte und dem Potential. Die Neigung der stationären Kurve der Eisenauflösung beträgt 31 mV ($\pm 10\%$) pro Änderung der Stromdichte um eine Zehnerpotenz. Das Bemerkenswerteste an diesem Befund ist die Abhängigkeit der anodischen Stromspannungskurve von der Wasserstoffionenkonzentration. Es scheint uns nicht ohne weiteres verständlich, wieso die anodische Eisenauflösung durch die Anwesenheit von H^+ -Ionen in der Lösung gehemmt wird. Die Annahme, daß mit einer höheren Wasserstoffionenkonzentration — wohlgemerkt trotz gleicher Korrosionsgeschwindigkeit — eine höhere Wasserstoffbeladung verknüpft ist, scheint nur unter speziellen Voraussetzungen möglich und die weitere Annahme, daß diese höhere Wasserstoffbeladung den Eisenionenaustritt hemmt, hat, soweit wir es übersehen, auch nur ad-hoc-Charakter.

⁴ M. STERN, loc. cit.

Die Unabhängigkeit der Korrosionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration erklärt sich nach den vorliegenden Versuchen in jedem Fall daraus, daß eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration die gleiche Tendenz hat, die Wasserstoffentwicklung zu erhöhen wie die Eisenauflösung zu erniedrigen.

Diese Befunde wurden von dem einen von uns am 30. 4. 56 in einem Übersichtsvortrag über die Korrosion des Eisens in saurer Lösung auf der Jahresversammlung der Electrochemical Society in San Francisco bereits kurz erwähnt.

K. F. BONHOEFFER und K. E. HEUSLER

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Buchbesprechungen

Handbook of Chemistry and Physics. Herausgegeben von CHARLES D. HODGMAN, Chemical Rubber Co. Cleveland, Ohio. Etwa 3000 S., 37. Auflage 1955/56, gebunden DM 53.—

Das vorliegende Buch ist das amerikanische Analogon des D'Ans-Lax. Einen wesentlichen Bestandteil bilden auch hier die Übersichtstabellen chemischer Verbindungen mit Angaben von Dichten, Schmelz- und Siedetemperaturen und Löslichkeiten. Mit rund 3000 anorganischen, 9000 organischen und 700 metallorganischen Verbindungen ist der Umfang dieses Teils wesentlich größer als der des deutschen Buches. Außerdem sind zusätzliche Tabellen mit Angaben über technische Chemikalien vorhanden.

Ebenso wie der D'Ans-Lax enthält auch das vorliegende Buch umfangreiche Einzeltabellen mit Angaben über Löslichkeiten, Lösungsdichten, thermische Daten usw. Besonders ausführlich sind dabei solche Eigenschaften berücksichtigt, die entweder für technische oder für analytische Zwecke von Bedeutung sind, wie z. B. Dampfdrucke, Linienspektren von Elementen usw. Auch die Angaben über röntgenographisch ermittelte Kristallstrukturdaten sind sehr ausführlich. Neben vielem wertvollem Material finden sich allerdings auch Angaben, die weniger sinnvoll erscheinen. So ist z. B. die Lichtabsorption der Lösungen einer Reihe von Farbstoffen wiedergegeben, ohne daß Konzentrationen oder Schichtdicken angegeben sind. Überflüssig erscheinen auch die Angaben über die Fluoreszenz kristallisierter Stoffe, da diese größtenteils durch undefinierte Verunreinigungen bedingt ist. Demgegenüber vermißt man wenigstens einige Angaben über Molekülkonstanten wie Atomabstände, Eigenfrequenzen usw. Den recht spärlichen Angaben über Dipolmomente liegt eine recht zufällige Auswahl zugrunde.

Ein beträchtlicher Teil des Umfangs (über 300 S.) ist den mathematischen Hilfsmittel gewidmet. Besonders wertvoll ist dabei eine gut ausgewählte Zusammenstellung von Integralen und Formeln für Reihenentwicklungen. Die in diesem Teil enthaltenen Tabellen erfassen außer den elementaren Funktionen selbst elliptische Integrale und Besselfunktionen.

Bei dem reichen Inhalt ist es verständlich, daß das vorliegende Buch seine 37. Auflage erreichen konnte. Wenn es auch bei uns den D'Ans-Lax nicht verdrängen wird, kann es doch in vielen Fällen neben diesem sehr nützlich sein.

Förster, Stuttgart

Boltzmann's Distribution Law. Von E. A. GUGGENHEIM, North-Holland Publishing Company Amsterdam 1955. 1. Auflage, 61 S. Preis: Gulden 3.

Dieses Büchlein gibt eine elementare Einführung in die statistische Mechanik und deren Anwendung auf thermodynamische Probleme. Von dem ohne weitere Begründung angeführten BOLTZMANNschen-Verteilungssatz ausgehend, werden auf quantentheoretischer Grundlage die Zustandssummen für Translation, Rotation und Schwingung von Molekülen bzw. von Kristallen hergeleitet. Daran anschließend werden die dielektrischen Eigenschaften von Gasen sowie Phasengleichgewichte und chemische Gleichgewichte kurz behandelt. Ein Ausblick auf die FERMI- und die BOSE-Statistik beschließt den Inhalt.

Dieses keine wesentlichen mathematischen Kenntnisse voraussetzende Büchlein ist in erster Linie als Einführung für Studenten der Physik und Chemie gedacht, aber auch manch anderer wird an der logisch sauberen Darstellung seine Freude haben.

Förster, Stuttgart.

Berichtigung

In der Arbeit: „Ist eine Verstärkung des latenten Bildes im Bereich geringer Schwärzungen möglich?“ Bd. 8 (1956) S. 241, erster Absatz, letzte Zeile, muß es „handelt⁵“ statt „handelt (4)⁵“ heißen.

Autorenregister von Band 8

- ABEL, E., Über Mechanismus und Kinetik der Reduktion von Permanganat durch Ameisensäure zu MnO_2 127.
- AMIS, E. S., s. WHORTON, R.
- BONHOEFFER, K. F., und HEUSLER, K. E., Abhängigkeit der anodischen Eisenauflösung von der Säurenkonzentration 390.
- DÖRR, J., und WILOTH, F., Über den Mechanismus und die Kinetik der ϵ -Caprolactam-Polymerisation in Gegenwart von Wasser. 8. Mitteilung. Mathematische Behandlung eines kinetischen Primäransatzes zum Mechanismus der ϵ -Caprolactam-Polymerisation 67.
- FRANCK, E. U., Hochverdichteter Wasserdampf I. Elektrolytische Leitfähigkeit in KCl - H_2O -Lösungen bis $750^\circ C$ 92.
- , Hochverdichteter Wasserdampf II. Ionendissoziation von KCl in H_2O bis $750^\circ C$ 107.
- , Hochverdichteter Wasserdampf III. Ionendissoziation von HCl , KOH und H_2O in überkritischem Wasser 192.
- , und SPALTHOFF, W., Die kritischen Daten des Fluorwasserstoffes 255.
- FREISE, V., und SAUER, F., Zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten im System Kupfer-Nickel 387.
- GERISCHER, H., Über den Zusammenhang zwischen dem Mechanismus der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung und der Adsorptionsenergie des atomaren Wasserstoffs an verschiedenen Metallen 137.

- , und KÄPPEL, M., Zum Mechanismus der Chromabscheidung durch elektrolytische Reduktion von Chromsäure 258.
- HARRIS, F. E., s. RICE, ST. A.
- HEUSLER, K. E., s. BONHOEFFER, K. F.
- KÄPPEL, M., s. GERISCHER, H.
- KAMINSKY, M., Experimentelle Untersuchungen über die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit wäßriger Lösungen starker Elektrolyte. II. Mitteilung: NaCl , Li_2SO_4 , FeCl_2 und CeCl_3 -Lösungen 173.
- KNAPPWOST, A., Untersuchungen zur quantenmechanischen und klassischen Deutung des anomalen Diamagnetismus des Graphits 352.
- KORDES, E., Die Dispersion der Lichtbrechung. I. Mitteilung: Über eine eingliedrige Form der Dispersionsgleichung für den sichtbaren und ultravioletten Wellenbereich 318.
- KRAWCZYNSKI, ST., s. SCHWAB, G.-M.
- LUTZE, E., Beiträge zur anomalen paramagnetischen Resonanzdispersion und -absorption in Kristallpulvern 32.
- RICE, ST. A., und HARRIS, F. E., Polyelectrolyte Gels and Ion Exchange Reactions 207.
- RÖCK, H., und SCHNEIDER, G., Messungen zum Problem des Grenzverlaufes der Aktivitätskoeffizienten 154.
- SAUER, F., s. FREISE, V.
- SCHLÄFER, H. L., Über die UV-Absorptionsspektren von Komplexionen mit π -Elektronensystemen als Liganden. I. Komplexe mit α , α' -Dipyridyl und o-Phenanthrolin 373.
- SCHNEIDER, G., s. RÖCK, H.
- SCHULZ, G. V., Über die Beziehungen zwischen Diffusionskoeffizient und Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen in Lösung 284.
- , Über die Polymerisationskinetik in hochkonzentrierten Systemen (Zur Kinetik des TROMMSDORFF-Effektes an Methylmethacrylat) 290.
- SCHWAB, G.-M., und KRAWCZYNSKI, ST., Der kinetische Salzeffekt bei hohen Ionenstärken 1.
- SCHWANKL, P., Ist eine Verstärkung des latenten Bildes im Bereich geringer Schwärzungen möglich? 240.
- , Versuch einer neuen Auswertung der experimentellen Ergebnisse der Untersuchung von V. OBERGUGGENBERGER über Hg -Hypersensibilisierung und Feuchtigkeit der Emulsion 249.
- SPALTHOFF, W., s. FRANCK, E. U.
- WAGNER, C., The Thermodynamic Evaluation of Alloy-Slag Equilibria 342.
- WHORTON, R., und AMIS, E. S., The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. IV. Tetraethylammonium Picrate in the Methanol-Ethanol System 9.
- WILOTH, F., s. DÖRR, J.
- WOERMANN, D., Untersuchungen an einem für Kalium-Ionen selektiven Kationenaustauscher 265.
- ZANKER, V., Die Tieftemperaturabsorption des Phosphoreszenzzustandes beim Acridinorange-kation und ihre Abhängigkeit von der Konzentration 20.